ÜBER DIE REAKTIONEN VON SCHWEFELOXIDTETRAFLUORID.

Darstellung von Bis(trimethylsilylimido)-Schwefeloxid und neuer Schwefeloxiddifluoridimide.

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Manfred Feser
aus Eschwege/Werra

Göttingen 1974

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534919_0061

ÜBER DIE REAKTIONEN VON SCHWEFELOXIDTETRAFLUORID.

Darstellung von Bis(trimethylsilylimido)-Schwefeloxid und neuer Schwefeloxiddifluoridimide.

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Manfred Feser
aus Eschwege/Werra

Göttingen 1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Professor Dr. O. Glemser

Korreferent: Professor Dr. H. Gg. Wagner

Tag der mündlichen Prüfung: 1. 11. 74 ~~31. 10. 1974~~

Meinem sehr verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. O. Glemser

danke ich für seine großzügige Betreuung und stete Förderung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. O. Glemser am Anorganisch- Chemischen Institut der Universität Göttingen in der Zeit von April 1971 bis Juni 1974 angefertigt.

Herrn Dr. R. Mews und Herrn Dr. R. Höfer danke ich für viele wertvolle Diskussionen.

Inhaltsverzeichnis:

	Seite
I.1. Einleitung	1
I.2. Schwefeloxidtetrafluorid, Darstellung, Reaktionen, Struktur	2
II. Spaltungsreaktionen mit metallierten Si-N- Verbindungen und SOF_4	9
II.2. Experimenteller Teil	15
II.3. Spektroskopischer Teil	17
III. Schwefeloxiddifluoridimide	20
IV.1. Schwefeloxiddifluoridimid, $HNS(O)F_2$, Darstellung, physikalische Eigenschaften.	23
IV.2. Spektroskopische Untersuchungen	24
V.1. Salze des Schwefeloxiddifluoridimids	31
V.2. Experimenteller Teil	33
V.3. Spektroskopischer Teil	33
VI.1. Über Reaktionen von $Ag^+NS(O)F_2^-$	40
VI.2. Darstellung von $ClNS(O)F_2$, $R_3SiNS(O)F_2$ und $HNS(O)F_2$	42
VI.2.1. Experimenteller Teil	43
VI.3. Reaktionen von $Ag^+NS(O)F_2^-$ mit Dimethylzinndihalogeniden	45
VI.3.1. Experimenteller Teil	45
VI.3.2. Spektroskopischer Teil	47

Seite

VII. Darstellung von Phosphoryl- und Thiophosphorylschwefeloxiddifluoridimiden 51

VII.1. Experimenteller Teil 54

VII.2. Spektroskopischer Teil 58

VIII. Übergangsmetallverbindungen mit der $NS(O)F_2$- Gruppe als Komplexligand 67

VIII.1.1. Darstellung von $C_5H_5Fe(CO)_2NS(O)F_2$ und $C_5H_5Cr(NO)_2NS(O)F_2$ 69

VIII.1.2. Experimenteller Teil 70

VIII.1.3. Spektroskopischer Teil 73

VIII.2. Reaktionen von $Mn(CO)_4RBr$ mit $Ag^+NS(O)F_2^-$ 79

VIII.2.1. Experimenteller Teil 85

VIII.2.2. Spektroskopischer Teil 87

IX. Zusammenfassung 99

X. Literaturverzeichnis 101

I.1. Einleitung

139 Jahre sind vergangen, seit W. Gregory die erste Schwefel- Stickstoffverbindung synthetisieren konnte[1]. Mit den Mitteln seiner Zeit war es ihm nur möglich, die Bruttozusammensetzung dieser im übrigen sehr interessanten Verbindung zu bestimmen.

Die Konstitution wurde erst sechzig Jahre später aufgeklärt. Aus Molmassebestimmungen ergab sich die Bruttoformel $(NS)_4$[2,3].

120 Jahre später wurden aus jenem "sulfure d'azote" die ersten Schwefel- Stickstoff- Fluor- Verbindungen dargestellt, NSF, NSF_3, $S_4N_4F_4$[4].

Wie die große Anzahl der Veröffentlichungen zeigt, machte die Schwefel- Stickstoff- Fluor- Forschung in den letzten 20 Jahren rasche Fortschritte.

I.2. Schwefeloxidtetrafluorid: Seine Darstellung, Reaktionen und Struktur.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stand das Schwefeloxidtetrafluorid, $O{=}SF_4$. Die Abbildung 1) gibt einen Überblick über die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten. Danach läßt sich folgende Einteilung vornehmen:

1. Substitution von Fluor durch Silicium- Stickstoff- Spaltung gemäß

(1) $O{=}SF_4 + (CH_3)_3Si\text{-}NR_2 \longrightarrow R_2N\text{-}S(O)F_3 + (CH_3)_3SiF$

(2) $O{=}SF_4 + \left[(CH_3)_3Si\right]_2NR \longrightarrow R\text{-}N{=}S(O)F_2 + 2\ (CH_3)_3SiF$

2. Substitution von Fluor durch Spaltungsreaktionen metallierter Silicium- Stickstoff- Verbindungen gemäß

(3) $O{=}SF_4 + Li\text{-}N\left[Si(CH_3)_3\right]_2 \longrightarrow (CH_3)_3Si\text{-}N{=}S(O)F_2 + LiF + (CH_3)_3SiF$

(4) $O{=}SF_4 + 2\ Li\text{-}N\left[Si(CH_3)_3\right]_2 \longrightarrow (CH_3)_3Si\text{-}N{=}\underset{\underset{O}{\|}}{S}{=}N\text{-}Si(CH_3)_3 + 2\ LiF + 2\ (CH_3)_3SiF$

3. Substitution von Fluor durch Reaktionen von Aminen unter HF- Abspaltung

(5) $O{=}SF_4 + 3\ R\text{-}NH_2 \longrightarrow R\text{-}N{=}S(O)F_2 + 2\ RNH_3^+F^-$

(6) $C{=}SF_4 + R\text{-}NH_2 + 2\ NaF \longrightarrow R\text{-}N{=}S(O)F_2 + 2\ NaF.HF$

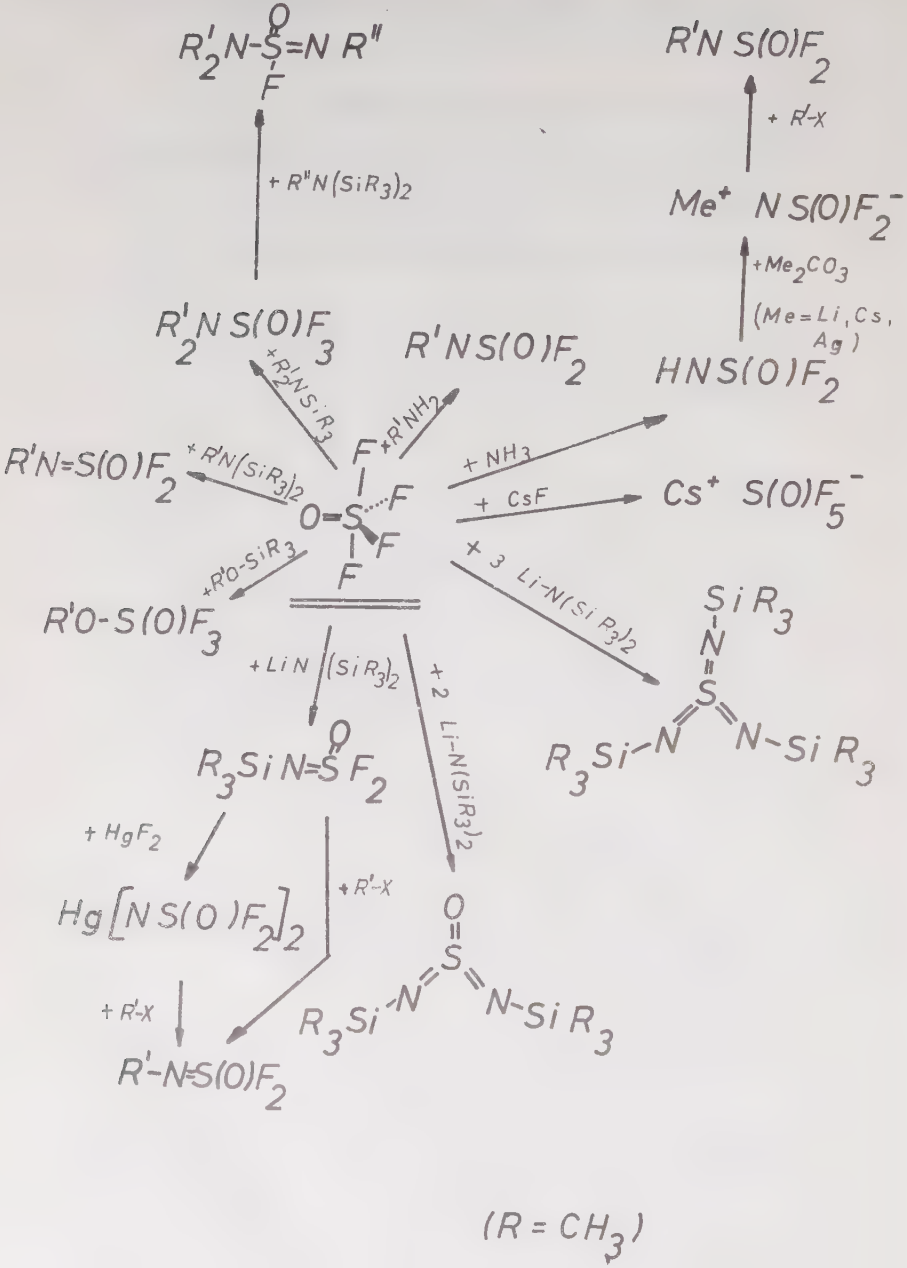
4. Reaktionen mit Cyanaten gemäß

(7) $4\ C{=}SF_4 + Si(NCO)_4 \longrightarrow 4\ FC(O)N{=}S(O)F_2 + SiF_4$

5. Reaktion unter Bildung von Salzen

(8) $C{=}SF_4 + CsF \longrightarrow Cs^+\ S(O)F_5^-$ 5)

Abb.1) Reaktionen von $O{=}SF_4$



(R = CH_3)

Wie schon aus Abbildung 1) ersichtlich wird, können die Substitutionsprodukte des OSF_4 zur Darstellung weiterer neuer Verbindungen dienen. Auf diese Reaktionen wird in den nachfolgenden Kapiteln eingegangen.
Doch zunächst soll einiges zur Darstellung und zu den physikalischen Eigenschaften von Schwefeloxidtetrafluorid gesagt werden.

Schwefeloxidtetrafluorid ist im Jahre 1900 von Moissan und Lebeau[6,7] dargestellt worden. Es gelang jedoch erst 1937[8,9], die Substanz in reiner Form zu isolieren. 21 Jahre später erschien die erste Publikation von SEEL und Detmer [10] über Addukte mit BF_3, AsF_5 und SbF_5.
Seither ist mit dieser Verbindung viel gearbeitet worden, wie in einigen Übersichtsartikeln zur S-F-Chemie gezeigt ist.[11-16]

Substituiert man in SF_6 zwei Fluoratome durch Sauerstoff, so erhält man Schwefeloxidtetrafluorid. Läßt man im Gasgemisch SF_6/O_2 kleine Mengen Kupfer oder Platin explodieren, so kann diese Reaktion gemäß

(9) $SF_6 + 1/2\ O_2 \longrightarrow O{=}SF_4 + F_2$

ausgelöst werden. Dabei werden kleine Mengen OSF_4 erhalten[17].

In präparativen Mengen wird OSF_4 entweder durch Reaktion von OSF_2 mit elementarem Fluor[8,9,18] gemäß

(10) $F_2 + OSF_2 \xrightarrow{Pt/150^\circ} OSF_4$

oder durch Oxidation von Schwefeltetrafluorid mit Sauer stoff in Gegenwart von katalytischen Mengen NO_2 im Autoklaven dargestellt[19] gemäß

(11) $SF_4 + 1/2\ O_2 \xrightarrow{NO_2} OSF_4$

Auch die Umsetung von OSF_2 mit den Interhalogenen ClF[20] , ClF_3 und BrF_5[21] liefert präparative Mengen an OSF_4 gemäß

(12) $O{=}SF_2 + 2\ ClF \longrightarrow O{=}SF_4 + Cl_2$

Für die Versuche der vorliegenden Arbeit wurde OSF_4 nach Gleichung (10) dargestellt.

Gemäß Gleichung (10) wird elementares Fluor mit $S(O)F_2$- Gas in einer Kupferspirale,die in einem Ofen auf ca. 400° erhitzt wird, zur Reaktion gebracht. Der Zusatz von Katalysatoren wie Pt oder AgF_2[8,9,18] erwies sich als überflüssig.

Diese Methode (nähere Beschreibung siehe[22]) empfiehlt sich, da man die Reaktion kontinuierlich über mehrere Wochen durchführen kann.
Das anfallende $O{=}SF_4$ ist zu ca. 95 % rein; die Verunreinigungen bestehen aus SF_6 und SO_2F_2, die aber sehr reaktionsträge sind und deshalb bei Umsetzungen nicht stören.

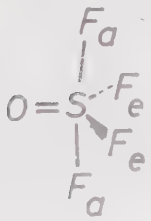
Schwefeloxidtetrafluorid ist ein hydrolytisch empfindliches Gas[19] von stechendem Geruch. Es wirkt auf die Schleimhäute ähnlich wie die Halogene.

Schmelzpunkt: - 99,6°C
Siedepunkt: - 49,0°C/ 760 mmHg

Die Verdampfungswärme beträgt ΔH = 5090 cal/Mol
Die Trouton'sche Konstante ist ΔS = 22,7 cal/Mol

Die Struktur von Schwefeloxidtetrafluorid wurde auf Grund von Elektronen- Diffraktionsmessungen[23,24] bestimmt:

Abbildung 2) Struktur von Schwefeloxidtetrafluorid



$\sphericalangle FSF_{axial}$	$178{,}35 \pm 0{,}48^\circ$
$\sphericalangle FSF_{eben}$	$110{,}01 \pm 0{,}74^\circ$
$r(SF)_{ax}$	$1{,}583 \pm 0{,}001$ Å
$r(SF)_{eb}$	$1{,}550 \pm 0{,}003$ Å
$r(SO)$	$1{,}413 \pm 0{,}001$ Å

Die Strukturdaten stimmen mit der Voraussage von GILLESPIE[25] überein, wonach die Abstoßung von Doppel- und Einfachbindungen größer ist, als die Abstoßung von Einfach- Einfach- Bindungen.
Diese Daten ergeben für die Struktur des OSF_4 eine trigonale Bipyramide mit C_{2v}- Symmetrie, die durch infrarotspektroskopische Untersuchungen bestätigt wird.[13]
Für das ^{19}F- NMR- Spektrum erwartet man eine Aufspaltung in ein A_2B_2- Spektrum. Die bisher durchgeführten Messungen[18] zeigen aber nur eine Linie. Als Erklärung für diesen Befund dachte man früher an einen Austausch der Fluoratome im $O{=}SF_4$ oder eine Pseudorotation der trigonalen Bipyramide [26].
Neuerdings nimmt man an, daß geringe Spuren von Feuchtigkeit einen Austausch der F- Atome unter HF- Abspaltung bewirken. Bei totalem Feuchtigkeitsausschluß soll man die gewünschte A_2B_2- Aufspaltung erhalten [27].

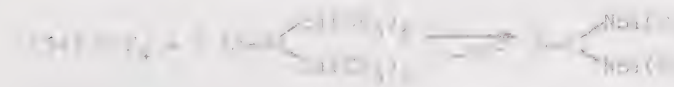
II. Spaltungsreaktionen metallierter Silicium-Stickstoff- Verbindungen mit Schwefeloxid-tetrafluorid.

Begünstigt durch die hohe SiF- Bindungsenthalpie verlaufen Reaktionen zwischen Silylaminen und Fluoriden unter Spaltung der Si-N- Bindung und unter Bildung von Trimethylfluorsilan. Mit Lithium metallierte Verbindungen reagieren mit Fluoriden unter Abspaltung von LiF, welches ebenfalls eine hohe Bildungsenthalpie besitzt. Mit metallierten Silicium- Stickstoff- Verbindungen reagieren Fluoride unter Abspaltung von $(CH_3)_3SiF$ und LiF beispielsweise gemäß

(13) $$3\ \left[(CH_3)_3Si\right]_2NLi + 2\ NSF_3 \longrightarrow \left[(CH_3)_3SiN\right]_3S + 3\ LiF + (CH_3)_3SiF + \left[(CH_3)_3SiN\right]_2SF_2$$

II.1. Über die Darstellung von Bis(trimethylsilylimido)-Schwefeloxid und N- Trimethylsilyl-Schwefeloxiddifluoridimid.

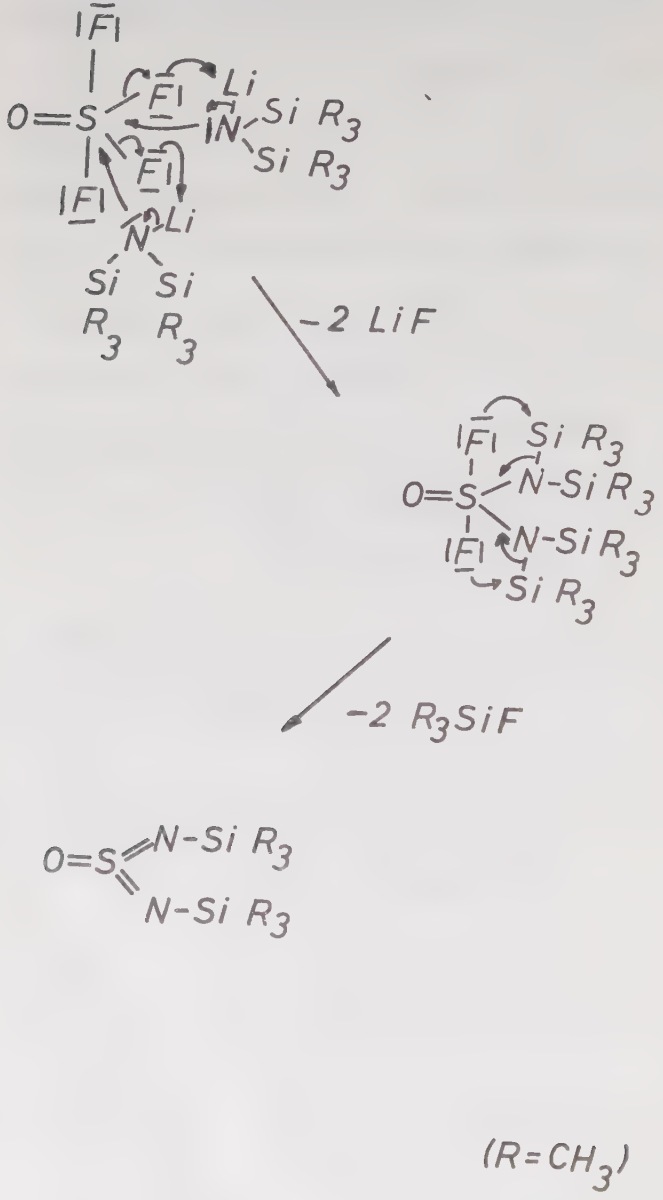
Lithiumhexamethyldisilazan reagiert mit Schwefeloxidtetrafluorid gemäß



zu Bis(trimethylsilylimido)-

Es wird folgender Mechanismus bei der Reaktion vermutet:

Abbildung 3) Reaktionsmechanismus



(R=CH_3)

Eine Bildung von $(CH_3)_3Si-N=S(O)F_2$ als Zwischenstufe ist wenig wahrscheinlich, weil man aus $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ und weiterem $Li-N(Si(CH_3)_3)_2$ kein Bistrimethylsilylimido- Schwefeloxid erhalten kann, gemäß

(15) $(CH_3)_3SiNS(O)F_2 + LiN\left[Si(CH_3)_3\right]_2 \not\longrightarrow$

$$O=S\left[NSi(CH_3)_3\right]_2 + LiF + (CH_3)_3SiF$$

Führt man die Reaktion bei Raumtemperatur durch, so bildet sich in guten Ausbeuten N,N,N- (Tristrimethylsilyl) Schwefeltriimid. Außerdem kann man Hexamethyldisiloxan isolieren.
Damit wird folgende Überlegung wahrscheinlich. (Abbildung 4)

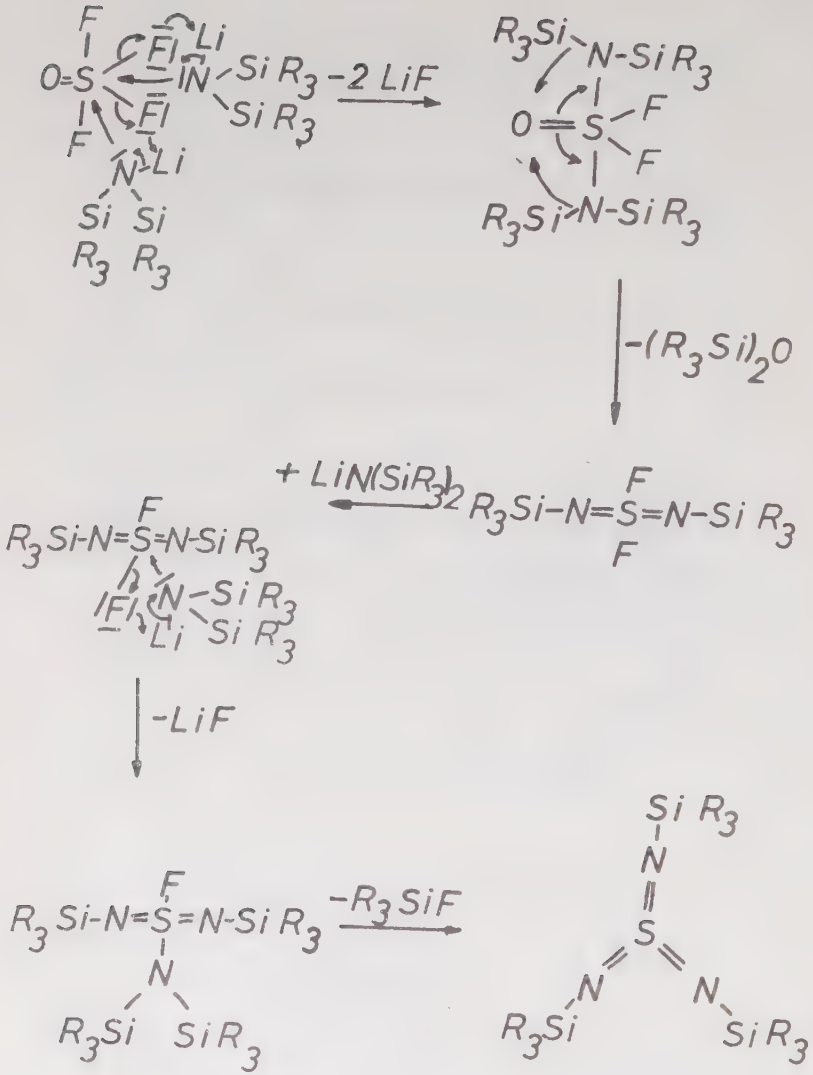


Abbildung 4) Reaktionsmechanismus zur Bildung von N,N,N- (Tristrimethylsilyl) Schwefeltriimid

Zur Charakterisierung von $S\left[NSi(CH_3)_3\right]_3$ wurden die bereitsbekannten Daten[28,29] herangezogen.

(Unabhängig von dieser Arbeit führten Untersuchungen von A. ROLAND [30] zu ähnlichen Ergebnissen.)

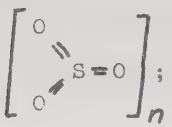
Setzt man OSF_4 mit Lithiumhexamethyldisilazan im Molverhältnis 1 : 1 um, dann erhält man in guten Ausbeuten N- Trimethylsilylschwefeloxiddifluoridimid gemäß [31,32,37]

(16) $O{=}SF_4 + LiN(Si(CH_3)_3)_2 \xrightarrow{-70^\circ} (CH_3)_3SiNS(O)F_2 + LiF + (CH_3)_3SiF$

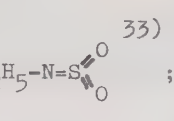
Mit der Darstellung von $O{=}S\begin{<}{N\text{-}Si(CH_3)_3}{N\text{-}Si(CH_3)_3}$ ist es gelungen, ein weiteres Beispiel für eine monomer vorliegende Schwefelverbindung mit der Oxidationsstufe + VI am Schwefel und der Koordinationszahl 3 zu erhalten.

Ausgehend von Schwefeltrioxid sind jetzt alle möglichen Verbindungen bekannt, in denen der Sauerstoff am Schwefel durch die isoelektronische R-N= Gruppe ersetzt ist.

Abbildung 5) Schwefelverbindungen der Koordinationszahl 3.

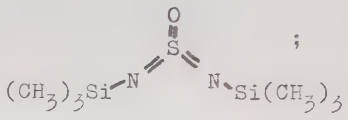


;

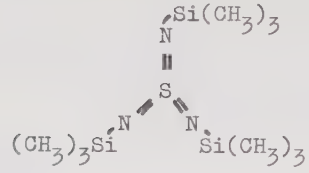


33)

;



;



II.2. Experimenteller Teil:

Darstellung von $O{=}S\left[NSi(CH_3)_3\right]_2$

In einem 250 ml Kolben mit aufgesetztem Trockeneis - kühler mit nachgeschalteter Schutzfalle werden in eine Lösung von 35,43 g (0,2 Mol) Lithiumhexamethyldisilazan[34] bzw. 38,65 g (0,2 Mol) Natriumsalz[35] in Petroläther (Sdp. 40-60°) bei - 70°C 12,4 g (0,1Mol) SOF_4 eingeleitet. Man läßt auftauen und zieht die Produkte im Ölpumpenvakuum in eine Falle. Anschließend wird das Produkt über eine Kolonne bei 90 mmHg destilliert. Der Siedepunkt beträgt 169°/ 760 Torr.

Ausbeute: 70 % bez. auf einges. Lithiumhexamethyldisilazan.

Analyse: $C_6H_{18}NOSSi_2$ (222,3)

Ber.: S 14,42 N 12,60 C 32,42 H 8,10
Gef.: S 13,87 N 12,46 C 33,05 H 7,66

Massenspektrum (m/e) (Rel. Intensitäten in Klammer)
222 M^+ (3), 207 $(M-CH_3)^+$(15), 192 $(M-(CH_3)_2)^+$(100), 177 $(M-(CH_3)_3)^+$(10), 171 (9), 159 $(CH_3)_3SiNSi(CH_3)_2CH_2^+$ 135 $(CH_3)_3SiNSO^+$(6), 130(20), 119 $(CH_3)_2NS^+$(3), 100(14), 93(7), 88(7), 86(7), 77 $(CH_3)_2SiF^+$(57), 73 R_3Si^+(98) 59 R_2SiN^+(22), 48 SO^+(18), 46 SN^+(30), 43 RSi^+(26)

Darstellung von $(CH_3)_3Si-N=S(O)F_2$:

In der oben aufgeführten Apparatur werden 12,4 g (0,1 Mol) SOF_4 und 17,72 g (0,1Mol) Lithiumhexamethyldisilazan zur Reaktion gebracht. Das Produkt wird im Vakuum destilliert.
Der Siedepunkt beträgt $85^{\circ}/760$ Torr

Ausbeute: 70 % bez. auf einges. Li- Hexa.

Analyse:

$C_3H_9F_2NOSSi$ (173,3)

Ber.: C 20,80 H 5,24 F 21,93 N 8,08 S 18,94

Gef.: C 20,74 H 5,36 F 22,02 N 8,03 S 19,03

Massenspektrum: (m/e)

173 M^+(2), 158$(M-CH_3)^+$(31), 101 $HNSOF_2^+$(14,3), 92 R_3SiF^+(3), 81 $NSOF^+$(89) , 77 R_2SiF^+(100), 73 R_3Si^+(20), 67 SOF^+(10),49 R_2F^+(15), 48 SO^+(7), 47 $(SiF)^+$(19), 46 SN^+(18), 43 RSi^+(15)

Die weitere Charakterisierung erfolgt nach [31,32].

II.3. Spektroskopischer Teil:

Kernmagnetische Resonanzspektren:

Das Protonenresonanzspektrum von $\left[(CH_3)_3SiN\right]_2S{=}O$ zeigt bei $\delta_{^1H}$ = - 0,12 ppm ein Singulett

(aufgenommen bei 35°, TMS externer Standard)

Infrarotspektren:

Die folgende Tabelle 1) zeigt die Infrarotdaten von Bis(trimethylsilylimido)-Schwefeloxid und N,N,N- Tris(trimethylsilyl)-Schwefeltriimid[28)29)].

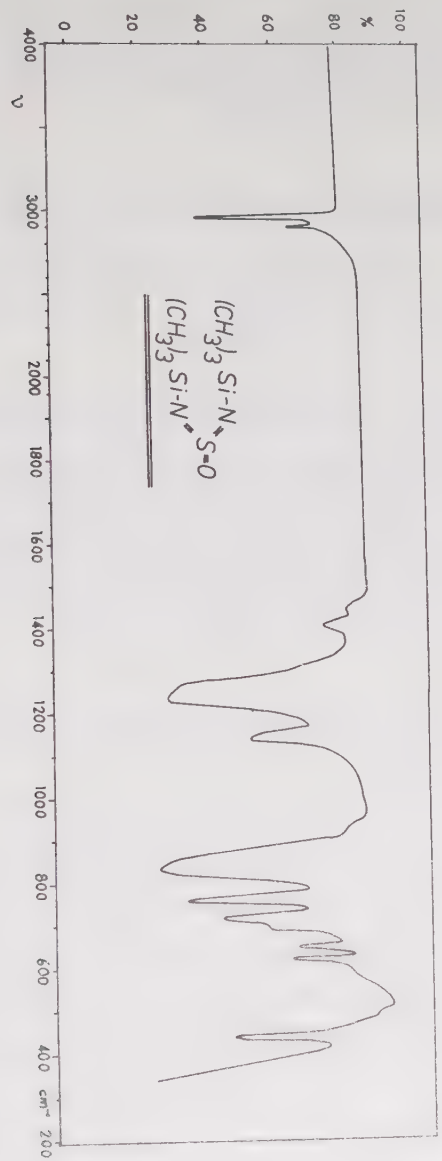
(Aufgenommen als kapillarer Film zwischen KBr-Platten).

Tabelle 1) Infrarot spektren von $[(CH_3)_3SiN]_2S{=}O$ und $[(CH_3)_3SiN]_3S$ (in cm^{-1})

$[(CH_3)_3SiN]_2S{=}O$	$[(CH_3)_3SiN]_3S$	Versuchsweise Zuordnung
2950 m	3000 sst	$\nu_{as}CH$
2895 s	2950 st	$\nu_{s}CH$
1400 ss		
1260 sst	1290 sst	$N{=}\overset{\overset{O}{\|}}{S}{=}N$; $N{=}\overset{\overset{N}{\|}}{S}{=}N$
1230 sst	1260 sst	
1132 m		
833 sst	840 sst	$\rho_{as}CH_3Si$
755 st	758 s	$\rho_{s}CH_3Si$
	738 s	
710 m	696 st	
690 m		
643 s		
	619 st	
612 s		
434 s	430 s	
	372 st	
	228 st	
	175 s	
	72 s	

(ss sehr schwach, s schwach, m mittel, st stark, sst sehr stark)

Abbildung 6) Infrarotspektrum von Bis(trimethylsilylimido)-Schwefeloxid.



III. Über Schwefeloxiddifluoridimide

Die meisten bisher bekannten Schwefeloxiddifluoridimide sind nach der folgenden Methode[36] hergestellt worden

(17) $3R\text{-}NH_2 + O{=}SF_4 \longrightarrow R\text{-}N{=}S(O)F_2 + 2\ RNH_3^+F^-$

Als HF- Fänger und als Katalysatoren haben sich NaF und CsF bewährt.

Die Synthesemöglichkeiten von Schwefeloxiddifluoridimiden durch Silicium- Stickstoff- Spaltung mit $O{=}SF_4$ wurden schon vorher erwähnt.
Zur direkten Übertragung der $NS(O)F_2$- Gruppe auf Halogenverbindungen eignet sich $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ gemäß

(18) $BCl_3 + 3\ (CH_3)_3SiNS(O)F_2 \rightarrow B(NS(O)F_2)_3 + 3(CH_3)_3SiF$

Von Nachteil ist, daß in der Regel bei relativ hohen Temperaturen gearbeitet werden muß, da die Si-N- Bindung in $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ recht stabil ist. Außerdem hat man anschließend einige Trennprobleme beim Aufarbeiten der Reaktionsmischungen.

Einen weiteren Syntheseweg für Schwefeloxiddifluoridimide ermöglicht die Reaktion von Trimethylstannylschwefeloxiddifluoridimid [38] und Halogenverbindungen. Hierbei werden ähnliche Ergebnisse erzieltwie bei Reaktionen mit Trimethylsilylschwefeloxiddifluoridimid.

Der Nachteil für Reaktionen mit $(CH_3)_3SnNS(O)F_2$ ist der rasche Zerfall der Verbindung in $S_3N_3O_3F_3$ gemäß [38]

(19) $3\ (CH_3)_3Sn\ NS(O)F_2 \longrightarrow S_3N_3O_3F_3 + 3\ (CH_3)_3SnF$

In der letzten Zeit erschienen einige Veröffentlichungen, die über neue Schwefeloxiddifluoridimide ausgehend von $Hg(NS(O)F_2)_2$ berichteten.[34,39-42] Auch bei diesen Umsetzungen handelt es sich um Austauschreaktionen gemäß

(20) $2\ R\text{-}X + Hg(NS(O)F_2)_2 \longrightarrow 2\ R\text{-}NS(O)F_2 + Hg\ X_2$

(X = Halogen)

Die Reaktionen mit $Hg(NS(O)F_2)_2$ haben jedoch einen großen Nachteil; bei der Umsetzung bildet sich Quecksilberhalogenid, welches sich gut in organischen Lösungsmitteln löst und auch gut sublimiert. Das hat zur Folge, daß die Trennung unter Umständen kompliziert werden kann.

Es war daher von Interesse, eine weitere Verbindung zu finden, die folgende Eigenschaften haben sollte:

- es muß eine $NS(O)F_2$- Gruppe vorhanden sein, die sich abspalten läßt.
- die Substanz soll in polaren organischen Lösungsmitteln wenigstens teilweise löslich sein.
- die bei der Reaktion entstehenden Produkte sollen leicht zu trennen sein.
- Reaktionen mit dieser Verbindung sollen möglichst bei niedrigen Temperaturen ablaufen, damit sich temperaturempfindliche Reaktionspartner und Endprodukte nicht zersetzen.
- die Substanz soll luft- und feuchtigkeitsstabil sein, sich leicht herstellen lassen und beliebig lange lagerfähig sein.

Diese Anforderungen erfüllen die Salze von Schwefeloxiddifluoridimid, $HNS(O)F_2$, insbesondere das Silber- Salz.
Die Darstellung dieser Salze erfolgt durch Säure-Base. Reaktionen.

IV. Über die Ausgangsverbindung Schwefeloxiddifluoridimid, $HNS(O)F_2$.[43]

IV.1. Darstellung und physikalische Eigenschaften.

Für die Darstellung von Schwefeloxiddifluoridimid eignen sich für präparative Zwecke zwei Methoden:

a) Leitet man bei - 38°C gasförmigen Ammoniak in eine Lösung von $S(O)F_4$ in Diäthyläther, in dem Natriumfluorid as HF- Fänger suspendiert ist, so erhält man $HNS(O)F_2$ · Ätherat gemäß [43]

(21) $NH_3 + O{=}SF_4 \xrightarrow{NaF} HNS(O)F_2 \cdot O(C_2H_5)_2 + 2\ HF$

Dieses Ätherat reagiert mit BF_3 zu

(22) $HNS(O)F_2 \cdot O(C_2H_5)_2 + BF_3 \longrightarrow BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2 + HNS(O)F_2$

b) Im Autoklaven reagiert $Hg(NS(O)F_2)_2$ mit HCl-Gas zu besonders reinem $HNS(O)F_2$ gemäß[39]

(23) $Hg(NS(O)F_2)_2 + 2\ HCl \rightarrow 2\ HNS(O)F_2 + HgCl_2$

Die letztere Methode eignet sich besonders zur Darstellung ganz reiner Substanz zur spektroskopischen Untersuchung.

Physikalische Daten:

Siedepunkt: 43°C

Schmelzpunkt: - 34°C

IV.2. Spektroskopische Untersuchungen:

$HNS(O)F_2$ ist isoelektronisch mit SO_2F_2. Es besitzt auch annähernd die gleiche Molmasse.
$HNS(O)F_2$ ist bei Normalbedingungen eine Flüssigkeit, SO_2F_2 hingegen ist gasförmig. Aus dem IR- Spektrum von flüssiger $HNS(O)F_2$ kann man entnehmen, daß Wasserstoffbrückenbindungen unter den Molekülen ausgebildet werden. Die NH- Bande zeigt die dafür charakteristische Verbreiterung.

Die folgenden Abbildungen zeigen die IR- Spektren von $HNS(O)F_2$.

Abb. 7) IR- Spektrum von $HNS(O)F_2$ (flüssig)

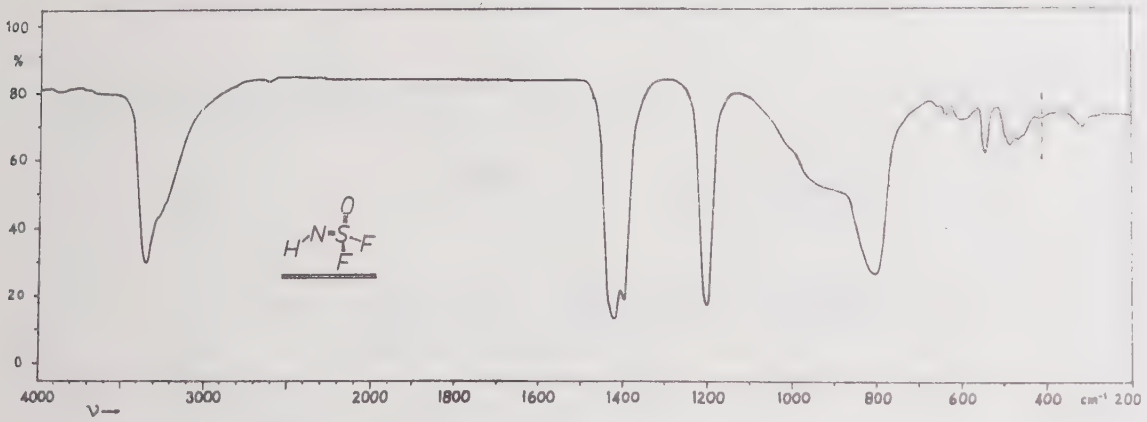


Abb. 8) IR- Spektrum von $HNS(O)F_2$ (gasförmig, 10 cm Küvette CsBr-Platten)

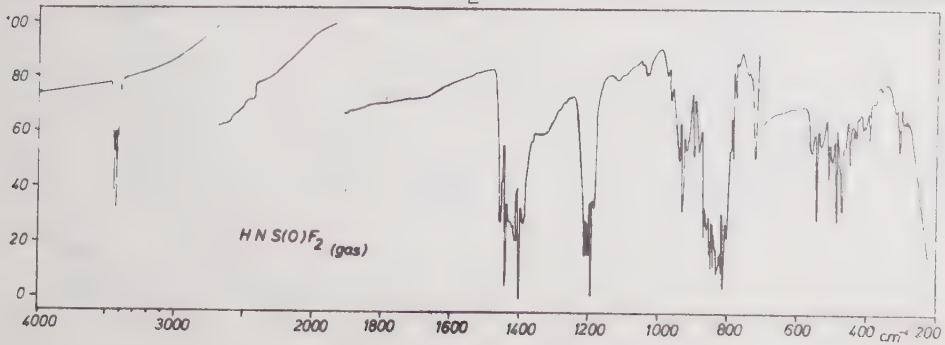


Abb. 9) IR-Spektrum (gedehnt)

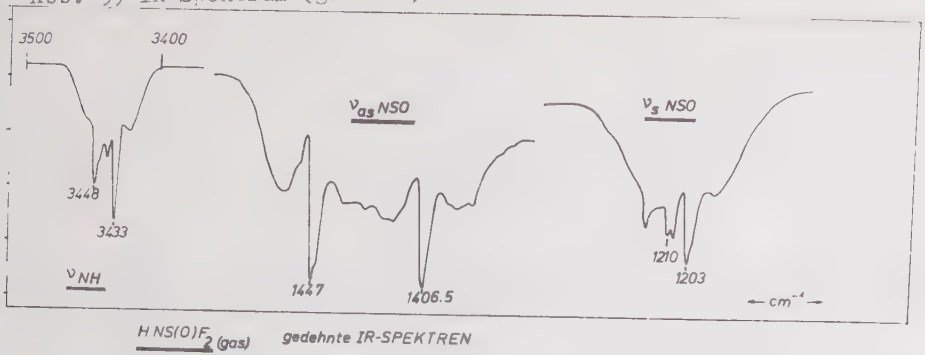


Abb. 10) IR- Spektrum (gedehnt)

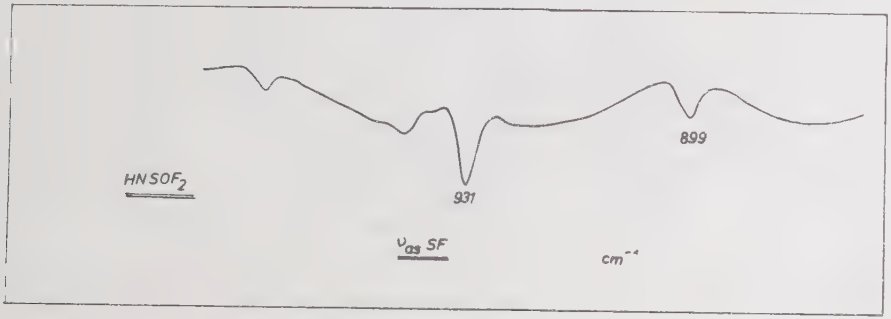
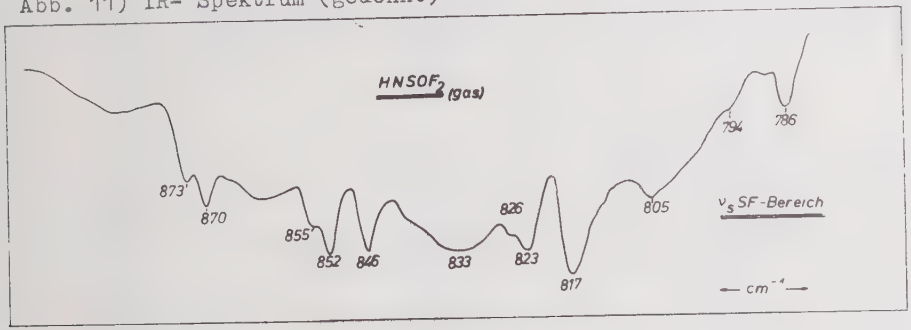


Abb. 11) IR- Spektrum (gedehnt)



$HNS(O)F_2$ hat C_s - Symmetrie. Es müssen theoretisch 12 Grundschwingungen im IR- bzw. Raman auftreten. (3N-6)

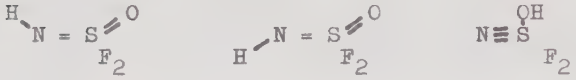
Betrachtet man die NH- Gruppe als ein Teilchen, so kann man die Zuordnung anhand der Spektren von SO_2F_2 durchführen.

Tabelle 2) Vergleich der IR- und Raman- Daten (cm^{-1}) von $HNS(O)F_2$ und SO_2F_2[44].

IR		Raman			IR	Raman		
$HNS(O)F_2$(fl)	$HNS(O)F_2$ (g)	$HNS(O)F_2$(fl)	Dep.gr.	Zuord.	SO_2F_2		Dep.gr.	Zuord.
3450	3448			ν NH				
	3433							
1610	-			δ HNS'				
-	-			δ HNS''				
1420	1447			ν_{as}NSO	1502	1502	0,5	ν_{as}SO
	1406,5							
1200	1210	1160	0,1	ν_sNSO	1269	1270	0,15	ν_sSO
	1203							
910	931			ν_{as}SF	885	883		ν_{as}SF
	899							
800	817	766	0,0057	ν_sSF	848	847	0,08	ν_sSF
	850							
485	485	485	0,51	δ NSO	545			δ OSO
540	540	527	0,62	δ NSF	562			
450	470			δ OSF	539	537	0,52	δ OSF
385	385	383	0,566	δ SF_2	380			δ FSF
300	300	323	0,675	τ	271			τ

Die Verdoppelung der Frequenzen im IR- Spektrum der gasförmigen Substanz zeigt ein mögliches Isomerengemisch an. Es sind drei Strukturen denkbar,

Abbildung 12) Mögliche Isomere von $HNS(O)F_2$



(I) (II) (III)

von denen Möglichkeit (III) aufgrund der IR- und NMR- Daten mit großer Wahrscheinlichkeit auszuschließen ist.

V.I. Darstellung einiger Salze des Schwefeloxiddifluoridimids mit Elementen der 1. Hauptgruppe und 1. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente.

Auffällig bei der Untersuchung von Schwefeloxiddifluoridimid waren die ^1H- NMR- Spektren der reinen Verbindung und des Äther- Adduktes. Die chemische Verschiebung der NH- Gruppe mit $\delta_{^1H} = -5{,}2$ ppm für reine $HNS(O)F_2$ bzw. mit $\delta_{^1H} = -7{,}32$ ppm (scharfes Signal) und $\delta_{^1H} = -7{,}56$ ppm (breites Signal) für $HNS(O)F_2.O(C_2H_5)_2$ zeigen an, daß das Proton der NH- Gruppe acide ist.

Setzt man Schwefeloxiddifluorid imid oder das Äther- Addukt mit Metallcarbonaten um, so erhält man gemäß der Gleichung

$$(24)\quad 2\ HNS(O)F_2 + M_2CO_3 \longrightarrow 2\ M^+\ NS(O)F_2^- + CO_2 + H_2O \qquad (M = Li, Cs, Ag)$$

die entsprechenden Salze.

In einer früheren Arbeit konnte durch Hydrolyse von $HNS(O)F_2$ und NSF_3 das Schwefeloxiddifluoridimid- Anion als Tetraphenylphophonium-bzw. -arsoniumsalz abgefangen und beschrieben werden.[48)]

Andere Autoren erhielten Hinweise auf $NH_4^+NS(O)F_2^-$ [49] bzw. $CsNS(O)F_2$[50] ohne jedoch charakteristische Daten anzugeben.

$Li^+NS(O)F_2^-$ kann man auch durch Metallierung von $HNS(O)F_2$ mit Li- Butyl erhalten

(25) $HNS(O)F_2 + n\text{-Butyl-Li} \rightarrow Li^+NS(O)F_2^- + n\text{-}C_4H_8$

$Ag^+NS(O)F_2^-$ läßt sich auch durch die Reaktion von AgF mit $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ bei 80°C herstellen.

(26) $AgF + (CH_3)_3SiNS(O)F_2 \rightarrow Ag^+NS(O)F_2^- + (CH_3)_3SiF$

Allerdings ist das entstandene $AgNS(O)F_2$ sehr stark mit Polymerisationsprodukten verunreinigt, die nicht abzutrennen waren.

Alle Versuche, $CsNS(O)F_2$ durch Umsetzung von CsF mit $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ darzustellen, mißlangen.

$Cs^+NS(O)F_2^-$ zersetzt sich bereits bei Raumtemperatur langsam unter Bildung von Sulfanurfluorid[45] und CsF gemäß

(27) $3\ Cs^+ NS(O)F_2^- \rightarrow 3\ CsF + S_3N_3O_3F_3$

Diese Dismutation wurde bereits mehrfach bei Schwefeloxiddifluoridimiden beobachtet.[38,46]

V.2. Experimenteller Teil:

$HNS(O)F_2$ wird nach Parshall, Cramer und Foster [43] durch Reaktion von SOF_4 und NH_3 in Diäthyläther hergestellt. Zur Darstellung der Salze wird das über 40°C siedende $HNS(O)F_2$/ Äther- Addukt eingesetzt, in dem der Gehalt an $HNS(O)F_2$ NMR- spektroskopisch bestimmt wird.

$Li^+ NS(O)F_2^-$

a) In einem 250 ml Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler werden in eine Suspension von 7,4 g (0,1Mol) Li_2CO_3 in 100ml Äther 0,2 Mol $HNS(O)F_2$ in Äther eingetropft. Die Reaktionsmischung wird 7 Tage unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das Reaktionsprodukt mehrfach mit eiskaltem Wasser ausgewaschen.

Ausbeute: 80 % bez. auf eingesetztes Li_2CO_3
Zersetzungspunkt: 167 - 168°C

Analyse:
LiF_2NOS (107,01)

Ber.:	Li	6,48	F 35,45	N 13,09	S	30,0
Gef.:	Li	6,71	F 35,50	N 12,98	S	29,4

b) in einer Glasfalle wird eine 25 %ige ätherische Lösung von n-Butyl-Li [47] vorgelegt und die äquimolare Menge $HNS(O)F_2$ in Äther zukondensiert.

Das Lithiumsalz fällt nach dieser Methode quantitativ an und kann ohne weitere Aufarbeitung für präparative Zwecke eingesetzt werden.

$Ag^+ NS(O)F_2^-$

Zu einer Suspension von 28,0 g (0,1 Mol) Ag_2CO_3 in Äther tropft man bei Raumtemperatur 0,2 Mol $HNS(O)F_2$ in Äther. Die Reaktion setzt sofort ein. Nach einer Stunde wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und die Substanz in einem lichtgeschützten Gefäß aufbewahrt.

Ausbeute: praktisch quantitativ bezogen auf eingesetztes Ag_2CO_3

Zersetzungspunkt: 156 - 158°C

Das ^{19}F - NMR- Spektrum von $AgNS(O)F_2$ in CH_3CN zeigt ein Singulett bei - 64,5 ppm (aufgenommen bei 35° gegen ext. $CFCl_3$). Die leichte Verschiebung gegenüber dem früher[43] gefundenem Wert ist vermutlich auf Lösungsmitteleinfluß zurückzuführen.

Analyse:

$Ag F_2NOS$ (207,88)

Ber.: Ag 51,70 F 18,20 N 6,74 S 15,41

Gef.: Ag 50,41 F 17,30 N 6,63 S 15,43

$Cs^+NS(O)F_2^-$

Zu einer Suspension von 32,6 g (0,1 Mol) Cs_2CO_3 in Äther tropft man bei Raumtemperatur 0,2 Mol $HNS(O)F_2$ in Äther. Die Reaktionsmischung wird 2 Tage unter Rückfluß gekocht und dann das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen.

Ausbeute: praktisch quantitativ bez. auf einges. Cs_2CO_3

Schmelzpunkt: 162°C (unter Zersetzung)

Analyse:

CsF_2NOS (232,97)

Ber.: Cs 57,14 F 16,31 N 6,00 S 13,71

Gef.: Cs 57,13 F 16,5 N 5,98 S 13,57

V.3. Spektroskopischer Teil:

Für die Infrarotspektren wurden die entsprechenden KBr- Preßlinge, Nujol- bzw. Kel F- Verreibungen vermessen.
Da das $NS(O)F_2^-$- Ion isoelektronisch und isoster mit SO_2F_2 ist, werden die erhaltenen Frequenzen mit den Daten von SO_2F_2 [44] verglichen und entsprechend zugeordnet.

Zusätzlich wurden noch die IR- Daten von $(C_6H_5)_4P^+$ $NS(O)F_2^-$ und $(C_6H_5)_4As^+NS(O)F_2^-$ [48] in die Tabelle aufgenommen.

Tabelle 3) Vergleich der IR- Spektren verschiedener $NS(O)F_2$- Salze

Zuordnung	$Li^+NS(O)F_2^-$	$Cs^+NS(O)F_2^-$	$Ag^+NS(O)F_2^-$	$(C_6H_5)_4As^+NS(O)F_2^-$	$(C_6H_5)_4P^+NS(O)F_2^-$	SO_2F_2
ν as NSO	1470 sst	1460 sst	1460 sst	1458 sst	1457 sst	1502
ν s NSO	1130 sst	1125 sst	1125 sst	1126 sst	1122 sst	1269
ν as SF	830 m	680 st	715 st	658 st	655 st	885
ν s SF	730 m	620 st	680 sst	617 st	622 st	848
δ OSF δ NSF	520 st	530 m	540 m		528 sst	553 539
δ NSO	490 st	480 m	490 m	475 st	472 st	544
δ SF_2	360 s	370 s	380 s			360
τ	-	-	-			274

Abb. 13) Infrarotspektrum

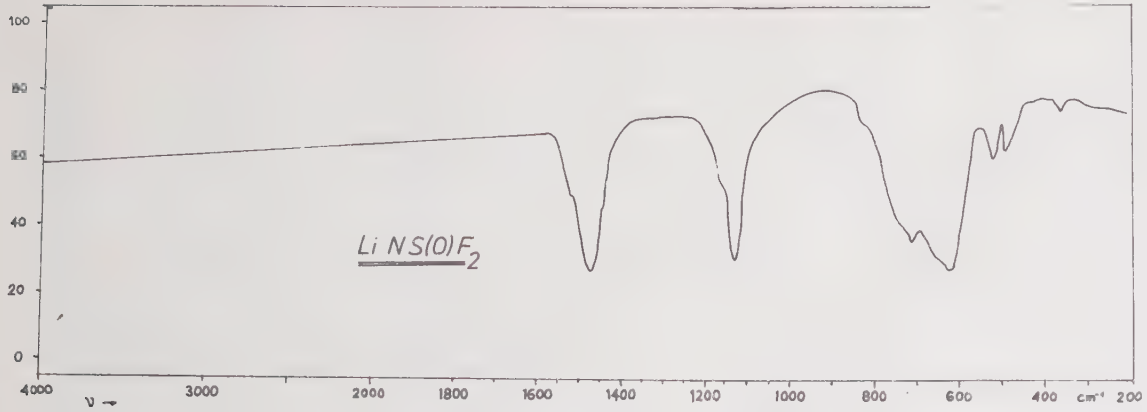


Abb. 14) Infrarotspektrum

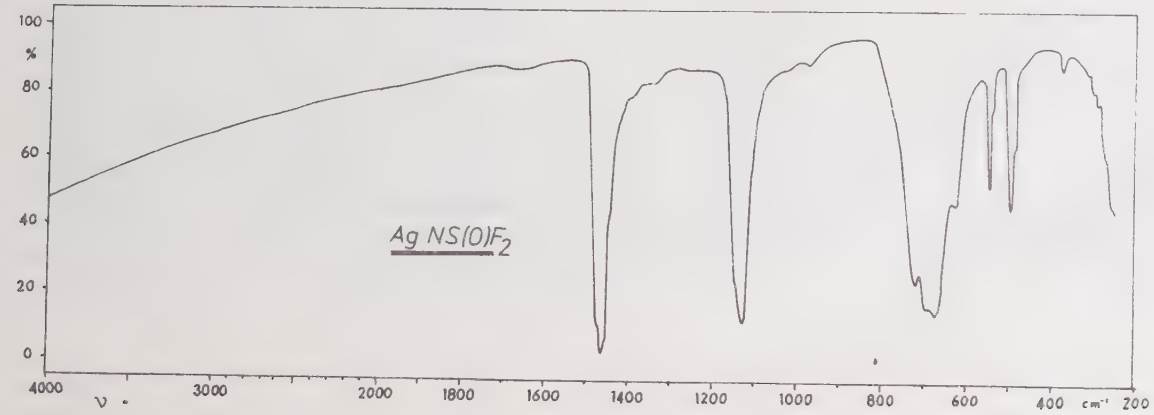
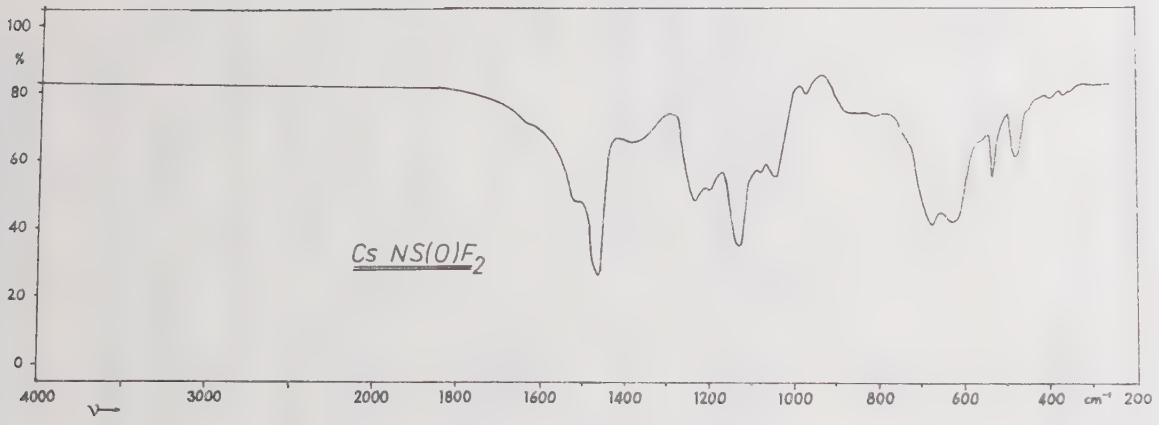


Abb. 15) Infrarotspektrum



VI.1. Über die Reaktionen von Silberschwefeloxiddifluoridimid.

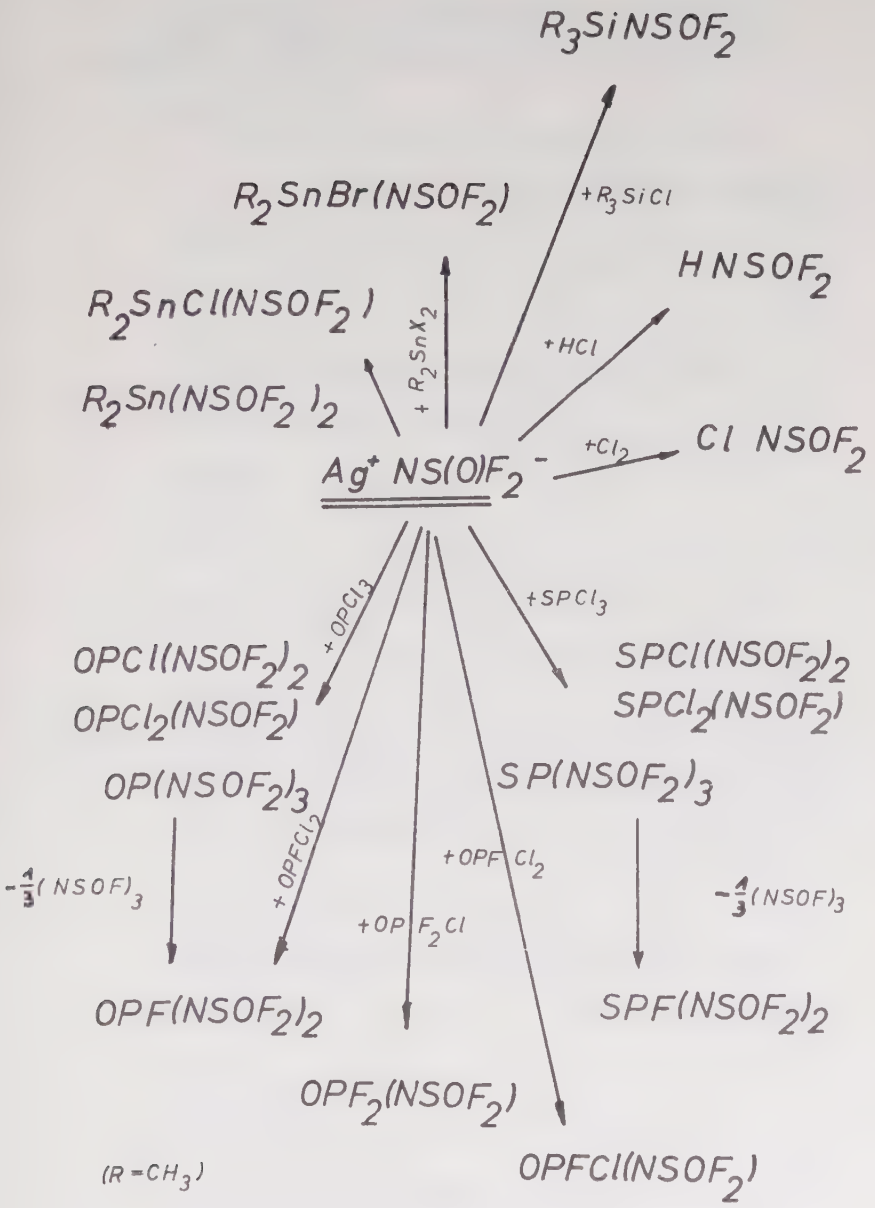
Von den Salzen des Iminoschwefeloxiddifluorid eignet sich $AgNS(O)F_2$ ähnlich wie $Hg(NS(O)F_2)_2$ zur Synthese neuer $NS(O)F_2$- Verbindungen durch Substitution von Halogengruppen.
Bei der Aufarbeitung der Reaktionsmischungen treten keine Trennprobleme auf, da die Silberhalogenide in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind und auch nicht sublimieren.

Silberschwefeloxiddifluoridimid reagiert gemäß Gleichung

(28) $R\text{-}X + Ag^+ NS(O)F_2^- \longrightarrow R\text{-}N{=}S(O)F_2 + AgX$

Abbildung 16) gibt einen Überblick über Reaktionen von $Ag^+NS(O)F_2^-$ mit halogenhaltigen Verbindungen.

Abb. 16) Reaktionsübersicht



VI.2. Darstellung von $Cl-N=S(O)F_2$, $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ und $HNS(O)F_2$ mit Silberschwefeloxiddifluoridimid.

Ag $NS(O)F_2$ reagiert mit Chlorgas im Autoklaven zu $ClNS(O)F_2$ gemäß

(29) $Cl_2 + 2\ AgNS(O)F_2 \longrightarrow 2\ ClNS(O)F_2 + 2\ AgCl$

Br- $NS(O)F_2$ [39] ließ sich auf diesem Wege nur spurenweise erhalten und konnte nur IR- spektroskopisch nachgewiesen werden.

Setzt man $(CH_3)_3SiCl$ mit $AgNS(O)F_2$ unter Rückfluß um, dann erhält man $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ [31,32,37]

(30) $(CH_3)_3SiCl + AgNS(O)F_2 \longrightarrow (CH_3)_3SiNS(O)F_2 + AgCl$

HCl reagiert ebenfalls gut mit $AgNS(O)F_2$ zu $HNS(O)F_2$ [39)43)]

(31) $HCl + AgNS(O)F_2 \longrightarrow HNS(O)F_2 + AgCl$

Die so erhaltenen Verbindungen sind schon in der Literatur beschrieben. Die dort angegebenen Daten konnten bestätigt werden.

VI.2.1. Experimenteller Teil:

$ClNS(O)F_2$ [39]:

In einem V4A- Stahlautoklaven werden zu 20,7 g (0,1 Mol) $AgNS(O)F_2$ ein Überschuß von Chlor kondensiert. Nach dem Auftauen wird der Autoklav 10 Stunden auf 40°C erwärmt. Dann werden die flüchtigen Produkte in eine Falle gezogen. Anschließend wird das Rohprodukt mehrfach umkondensiert.

Ausbeute: ca. 50 % bez. auf einges. $AgNS(O)F_2$

Schmp.: - 89°C Sdp.: + 19,8°C

$(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ [31,32,37]

In einem 250 ml Kolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr werden 20,7 g (0,1 Mol) $Ag\ NS(O)F_2$ mit 10,8 g (0,1 Mol) Trimethylchlorsilan unter Rückfluß 5 Stunden lang gekocht. Anschließend zieht man das Rohprodukt in eine Falle und destilliert über eine kleine Kolonne.

Ausbeute: 60 % bez. auf einges. $Ag\ NS(O)F_2$

Schm.: - 86° C SdP.: + 85°C

$HNS(O)F_2$ [39, 43]

In einem V 4 A- Stahlautoklaven werden zu 20,7 g (0,1 Mol) $AgNS(O)F_2$ im Überschuß HCl kondensiert.

Man läßt auftauen und erwärmt den Autoklaven ca. 24 Stunden auf 50° C. Dann zieht man die Reaktionsprodukte im Ölpumpenvakuum ab und trennt über eine kleine Kolonne.

Ausbeute: ca. 90 % bez. auf eing. $AgNS(O)F_2$

Schmp.: - 32° Sdp: + 43° C

VI.3. Über die Reaktionen von Ag $NS(O)F_2$ mit Dimethylzinndihalogeniden.

Dimethylzinnhalogenide reagieren mit Silberschwefeloxiddifluoridimid glatt, gemäß

(32) $(CH_3)_2SnX_2 + AgNS(O)F_2 \rightarrow (CH_3)_2SnX\ NS(O)F_2 + AgX$

beziehungsweise

(33) $(CH_3)_2SnX_2 + 2\ AgNS(O)F_2 \rightarrow (CH_3)_2Sn\left[NS(O)F_2\right]_2 + 2\ AgX$

(X = Cl, Br)

Die neu hergestellten Metallsalze sind weiße, unter Zersetzung schmelzende Festkörper. Die Stannylderivate sind bei Raumtemperatur fest und lassen sich sublimieren.
Sie sind stabiler als $(CH_3)_3Sn\ NS(O)F_2$ [38] und zersetzen sich erst nach ca. 1 Woche.

VI.3.1. Experimenteller Teil:

Zur Darstellung der Zinnderivate wird $AgNS(O)F_2$ in CH_2Cl_2 suspendiert vorgelegt und die äquimolare Menge an Dimethylzinndihalogenid in CH_2Cl_2 zugetropft. Die Mischungen werden am Rückfluß gekocht. Anschließend wird das Lösungsmittel

abgezogen und das Produkt durch Sublimation im Hochvakuum isoliert.

Tabelle 4) Reaktionsbedingungen und Eigenschaften

	Rkt.zeit	Ausbeute	Subl.	Schmp.
$(CH_3)_2Sn(Cl)NS(O)F_2$	1h	60 %	40/0,01	46°
$(CH_3)_2Sn(Br)NS(O)F_2$	3h	20 %	50/0,01	58°
$(CH_3)_2Sn(NS(O)F_2)_2$	10h	30 %	35/0,01	

Massenspektren: (m/e, rel. Intensitäten)

$(CH_3)_2Sn(Cl)NSOF_2$

285 (1) M^+, 270 (100) $(M-CH_3)^+$, 250 (15) $(M-Cl)^+$, 220 (20) $SnNSOF_2^+$, 205 (100) $CH_3SnCl_2^+$, 185 (90) $(CH_3)_2SnCl^+$, 170 (20) CH_3SnCl^+, 169 (20) $(CH_3)_2SnF^+$, 155 (90) $SnCl^+$, 135 (20) CH_3Sn^+, 120 (20) Sn^+, 101 (20) $HNSOF_2^+$, 86 (10) SOF_2^+, 64 (10) SO_2^+, 48 (25) SO^+, 46 (30) SN^+.

$(CH_3)_2Sn(Br)NSOF_2$

329 (10) M^+, 269 (12) $(CH_3)_2SnFNSOF_2^+$, 249 (50) $(M-Br)^+$, 229 (1) $(CH_3)_2SnBr^+$, 214 (5) CH_3SnBr^+, 199 (80) $SnBr^+$, 150 (100) $(CH_3)_2Sn^+$, 135 (90) CH_3Sn^+, 120 (60) Sn^+, 101 (100) $HNSOF_2^+$, 80 (10) HBr^+, 79 (10) Br^+, 67 (30) SOF^+, 48 (15) SO^+, 46 (20) SN^+.

$(CH_3)_2Sn(NSOF_2)_2$

350 (1) M^+, 335 (100) $(M-CH_3)^+$, 254 (90) $CH_3SnFNSOF_2^+$, 220 (15) $SnNSOF_2^+$, 173 (40) $CH_3SnF_2^+$, 169 (40) $(CH_3)_2SnF^+$, 139 (40) SnF^+, 135 (30) CH_3Sn^+, 120 (40) Sn^+, 101 (35) $HNSOF_2^+$, 86 (8) SOF_2^+, 64 (10) SO_2^+, 48 (25) SO^+, 46 (30) SN^+.

VI.3.2. Spektroskopischer Teil

Die Infrarotspektren der neuen Zinn- Verbindungen wurden als Nujol- bzw. Kel-F- Verreibungen vermessen.

Tab. 5) IR- Spektren der dargestellten Zinnderivate

$R_2SnClNSOF_2$	$R_2SnBrNSOF_2$	$R_2Sn(NSOF_2)_2$	Zuordnung
2950 s	2950 s	3010 s	$\nu_{as}CH_3$
2920 s	2920 s	2930 s	$\nu_{s}CH_3$
1450 sh	1450 sh	1440 sst	$\nu_{as}NSO$
1399 sst	1399 sst	1415 sst	$\delta\ CH_3$
1228 sst	1209 st	1225 st	$\nu_{s}NSO$
1209 sst	1199 sst	1220 sst	
1196 s	1120 st	1085 s	?
790 sst	790 sst	780 st	$\nu_{s}, \nu_{as}SF$
		750 st	
		722 st	
615 m	615 m	630 s	ν Sn-C δ SF
575 m	575 m	578 m	
	560 m	560 s	
545 m		542 m	
519 m		517 s	
500 m	512 m	500m	ν Sn-N
450 m	430 s		?
312 (Ra)	212 (Ra)		ν Sn-Hal

Kernmagnetische Resonanzspektren:

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die NMR- Spektren der Zinnverbindungen.

Tab. 6) NMR- Spektren der Zinnverbindungen (aufgenommen in 10 % igen Lösungen in CH_2Cl_2, $CFCl_3$ und TMS int. Standard)

	δ^1H	$\delta^{19}F$	$J^1H/^{117}Sn$	$J^1H/^{119}Sn$
$R_2SnClNSOF_2$	- 0,7 ppm	- 57,6 ppm	67,6/70,8 Hz	
$R_2SnBrNSOF_2$	- 0,8 ppm	- 59,0 ppm	67,5/70,6 Hz	
$R_2Sn(NSOF_2)_2$	- 0,6 ppm	- 57,4 ppm	69,6/73,1 Hz	

Abb.17) IR- Spektrum

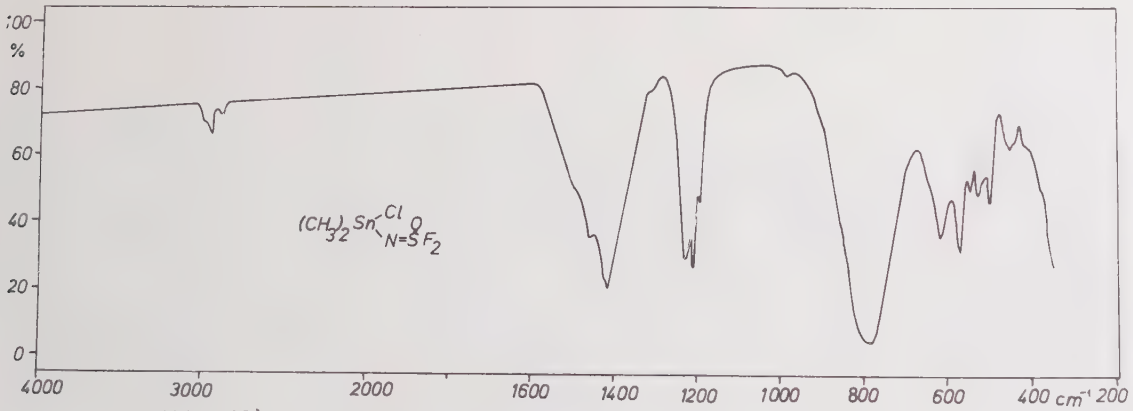


Abb. 18) IR- Spektrum

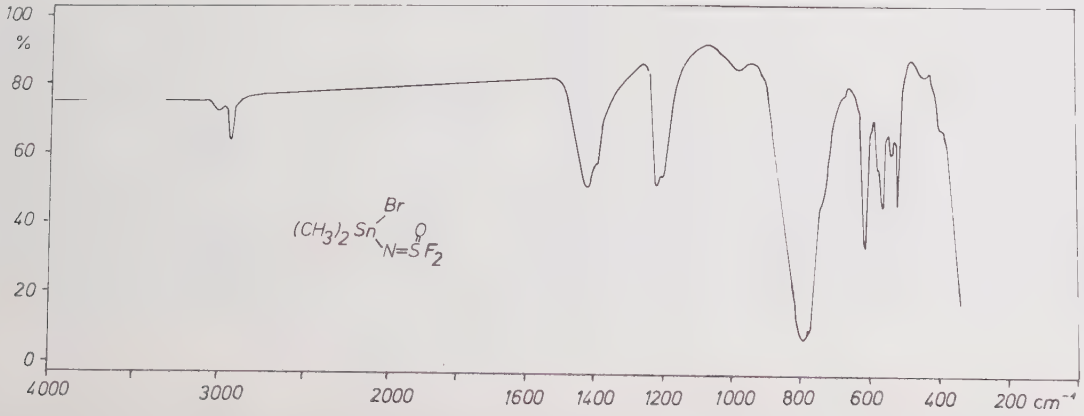
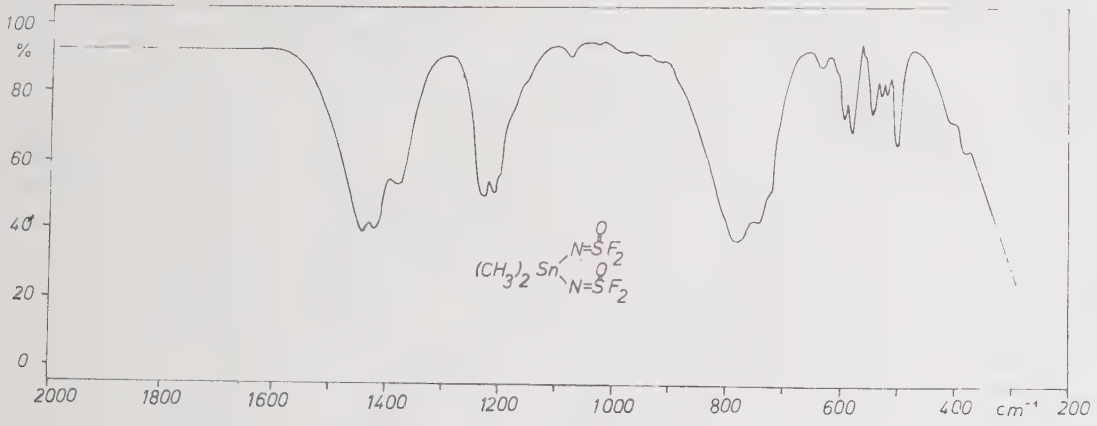


Abb. 19) IR- Spektrum



VII. Darstellung von Phophory- und Thiophosphoryl-schwefeloxiddifluoridimiden.

Läßt man Silberschwefeloxiddifluoridimid mit den Phosphorylhalogeniden OPF_2Cl [51], $OPFCl_2$ [52] und $OPCl_3$ reagieren, so werden die Cl- Atome schrittweise durch $NS(O)F_2$ - Gruppen ersetzt. Man erhält die Phosphorylschwefeloxiddifluoridimide in guter Ausbeute gemäß

(34) $O{=}PF_{3-n}Cl_n + n\ Ag^+NS(O)F_2^- \longrightarrow O{=}PF_{3-n}\left[NS(O)F_2\right]_n + n\ AgCl$

Tabelle 7) Phosphorylschwefeloxiddifluoridimide

Verbindung	Ausbeute (%)	Sdp/Torr
$O{=}PF_2NS(O)F_2$ [31,38,53]		67/761
$O{=}PFCl\ NS(O)F_2$	53	41/100
$O{=}PCl_2\ NS(O)F_2$	78	37/ 20
$O{=}PF\left[NS(O)F_2\right]_2$	70	137/760
$O{=}PCl\left[NS(O)F_2\right]_2$	53	153/748
$O{=}P\left[NS(O)F_2\right]_3$	65	176/760

Als einzige Verbindung dieses Typs war bisher das Difluorphosphorylschwefeloxiddifluoridimid, $OPF_2NS(O)F_2$, bekannt, das durch Umsetzung von Difluorphosphoryl-amid mit Schwefeloxidtetrafluorid [53] und durch

Spaltung von Trimethylsilyl- oder- stannyl-schwefeloxiddifluoridimid mit Pyrophosphoryltetrafluorid [31,38] hergestellt wurde.

(35) $O{=}PF_2{-}NH_2 + OSF_4 \xrightarrow[NaF]{100\text{-}120^\circ} O{=}PF_2{-}NS(O)F_2 + 2HF$

(36) $(CH_3)_3M{-}NS(O)F_2 + P_2O_3F_4 \longrightarrow O{=}PF_2{-}NS(O)F_2 + (CH_3)_3M{-}OP(O)F_2$

(M = Si, Sn)

Die Thiophosphorylschwefeloxiddifluoridimide erhält man durch Reaktion von Silberschwefeloxiddifluoridimid mit $S{=}PCl_3$ gemäß

(37) $S{=}PCl_3 + n\ Ag^+NS(O)F_2^- \longrightarrow S{=}PCl_{3-n}\left[NS(O)F_2\right]_n + n\ AgCl$

Tabelle 8) Thiophosphorylschwefeloxiddifluoridimide

Verbindung	Ausbeute %
$S{=}PCl_2{-}NS(O)F_2$	20
$S{=}PCl\left[NS(O)F_2\right]_2$	5
$S{=}P\left[NS(O)F_2\right]_3$	20
$S{=}PF\left[NS(O)F_2\right]_2$	Spur

Während sich jedoch bei den Phosphorylverbindungen

die Reaktion durch Variation des stöchiometrischen Verhältnisses relativ gut lenken läßt, erhält man bei den Thiophosphoryl- Verbindungen stets ein Gemisch mit verschiedenen Substitutionsgraden, das nur gaschromatographisch aufgetrennt werden kann. Dabei konnte auch das am Phophoratom teilweise fluorierte $S{=}PF\left[NS(O)F_2\right]_2$ isoliert und durch sein Massenspektrum, sowie im Rohprodukt NMR-spektroskopisch identifiziert werden.

Seine Bildung erfolgt durch Disproportionierung von $S{=}P\left[NS(O)F_2\right]_3$ gemäß

(38) $S{=}P\left[NS(O)F_2\right]_3 \longrightarrow S{=}PF\left[NS(O)F_2\right]_2 + 1/3\ (NSOF)_3$

Auch frisch destilliertes $O{=}P\left[NS(O)F_2\right]_3$ zerfällt innerhalb einiger Tage zum Teil unter Bildung von $O{=}PF\left[NS(O)F_2\right]_2$ und Sulfanurfluorid.

(39) $O{=}P\left[NS(O)F_2\right]_3 \quad O{=}PF\left[NS(O)F_2\right]_2 + 1/3\ (NSOF)_3$

Die neu dargestellten Phosphoryl- und Thiophosphorylverbindungen sind destillierbare , klare Flüssigkeiten, die gegen Hydrolyse relativ stabil sind.

VII.1. Experimenteller Teil:

Darstellung von Phosphoryl- und Thiophosphoryl-schwefeloxiddifluoridimiden.

$OPCl_3$ und $SPCl_3$ sind handelsübliche Produkte. $OPCl_2F$ und OPF_2Cl werden nach Literaturangaben[51,52] hergestellt.

A) Unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit werden in N_2 Atmosphere zu 4,16 g (0,02 Mol) $AgNS(O)F_2$ in 30 ml trockenem Methylenchlorid die stöchiometrischen Mengen der Phosphoryl- und Thiophosphoryl-halogenide zugetropft. Nach fünfstündigem Kochen unter Rückfluß werden AgCl und unumgesetztes $AgNS(O)F_2$ in einer Stickstoff- Filtrationsanlage abgetrennt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels werden die Produkte fraktioniert destilliert.

B) Zur Darstellung von $O{=}PF_2{-}NS(O)F_2$ aus OPF_2Cl werden 4,16 g (0,02 Mol) $AgNS(O)F_2$ in einem V4A- Stahlautoklaven vorgelegt und 2,00 g (0,02 Mol) OPF_2Cl zukondensiert. Nach dem Auftauen erhitzt man den Autoklaven auf ca. 50° und läßt 12 Stunden reagieren. Die flüchtigen Produkte werden dann fraktioniert destilliert.

Analysen und Massenspektren:

$OP[NS(O)F_2]_3$ (347,2)

Ber.: P 8,92 N 12,10 S 27,70 F 32,83

Gef.: P 8,82 N 12,01 S 27,0 F 32,56

347 m/e M^+(95), 328 $(M-F)^+$(0,1), 247 $M-NSOF_2)^+$ (100)
166 $OPFNSOF_2^+$(70), 147 $OPNSOF_2^+$(10), 100 $NSOF_2^+$(1)
86 SOF_2^+(5), 85 (30), 70 SF_2^+(5) 67SOF^+(60), 64 SO_2^+(15)
62(10) 51 SF^+(1), 48 SO^+(2), 47 PO^+(35), 46 NS^+(35)

$OPCl[NS(O)F_2]_2$ (282,3)

Ber.: P 1o,96 N 9,91 S 22,70 F 26,89 Cl 12,55

Gef.: P - N - S 22,65 F 26,80 Cl 12,52

282 m/e M^+(10), 247 $(M-Cl)^+$(60), 182 $OPClNSOF_2^+$(20)
166 $PClNSOF_2^+$(30), 147 $OPNSOF_2^+$(20), 101 $HNSOF_2^+$(70)
86 SOF_2^+ (40), 67 SOF^+(100), 50 PF^+(5) 48 SO^+(20)
46 NS^+(50)

$OPCl_2NSOF_2$ (217,2)

Ber.: P 14,21 N 6,43 S 14,71 F 17,43 Cl 32,53

Gef.: P - N - S 14,69 F 17,47 Cl -

217 m/e M^+(10), 182 $(M-Cl)^+$(95), 166 $OPFNSOF_2^+$(20)
101 $HNSOF_2^+$(70), 147 $(M-2Cl)^+$(10), 131 $PNSOF_2^+$(2)
86 SOF_2^+(30), 67 SOF^+(100), 50 PF^+(10), 48 SO^+(50),
46 NS^+(60)

$OPFCl\ NSOF_2$ (201,1)

201 m/e M^+(20), 166 $[M-Cl]^+$(100), 147 $OPNSOF_2^+$(5),
101 $HNSOF_2^+$(20), 93 $OPNS^+$(5), 67 SOF^+(60), 66 OPF^+(10),
51 SF^+, 50 PF^+, 48 SO^+, 47 PO^+, 46 NS^+, 35 Cl^+(alle 10)

$OPF[NS(O)F_2]_2$ (266,2)

266 M^+(50), 166 $OPFNSOF_2^+$(100), 150 $PFNSOF_2^+$(5),
101 $HNSOF_2^+$(15), 86 SOF_2^+(30), 67 SOF^+(55), 66 OPF^+(5)
51 SF^+, 50 PF^+, 48 SO^+, 46 NS^+(alle 20)

$SP[NS(O)F_2]_3$(363,3)

Ber.: F 31,37
Gef.: F 31,40

363 m/e M^+(100), 263($M - NSOF_2$)$^+$(30), 231 $P(NSOF_2)_2^+$(50),
182 $SPF_2NSOF_2^+$(10), 150 $PF_2NSOF_2^+$(40), 101 $HNSOF_2^+$(5),
86 SOF_2^+(20), 69 PF_2^+(35), 48 SO^+(30), 46 NS^+(35)

$SPCl[NS(O)F_2]_2$ (298,3)

298 m/e M^+(90), 263 $(M-Cl)^+$(100), 231 $P(NSOF_2)_2^+$(30),
198 $SPClNSOF_2^+$(5), 166 $PClNSOF_2^+$(10), 150 $PF_2NSOF_2^+$(10),
101 $HNSOF_2^+$(5), 86 SOF_2^+(5), 69 PF_2^+(2), 48 SO^+(10)
46 NS^+(10).

$SPCl_2NS(O)F_2$ (232,1)

Ber.: F 16,37

Gef.: F 16,40

232 m/e M^+(60), 198 $[M-Cl]^+$(100), 166 $PClNSOF_2^+$(20),
101 $HNSOF_2^+$(15), 86 SOF_2^+(30), PF_2^+(20), 48 SO^+(30)
46 NS^+(30)

$SPF[NS(O)F_2]_2$ (282,3)

282 m/e M^+(90), 182 $(M-NSOF_2)^+$(10), 150 $PF_2NSOF_2^+$(100),
131 $PFNSOF_2^+$(10), 101 $HNSOF_2^+$(20), 69 PF_2^+(20)
48 SO^+(20), 46 NS^+(20)

VII.2. Spektroskopischer Teil:

Infrarotspektren:

Die IR- Spektren der neu dargestellten Verbindungen sind in den Tabellen 9 und 10) aufgeführt. Charakteristisch sind im Bereich über 1000 cm^{-1} die Absorptionen der NSO- Kettenschwingung.

Bei den Phosphorylverbindungen tritt zusätzlich noch die ν (P=O) auf, deren Lage die für die Phosphorylverbindungen typische Abhängigkeit von der Elektronegativität der Substituenten zeigt.
Trägt man die Werte der ν (P=O) gegen die Summe der Elektronegativitäten $\sum X_i$ auf, so erhält man eine Gerade, aus der sich für die EN der $NS(O)F_2$- Gruppe der Wert 3,25 ergibt.

Nach der Gleichung[54]

$$\nu \text{ (P=O)} = 35{,}0 \sum x_i + 975 \text{ } (cm^{-1})$$

errechnet sich $x_{NSOF_2} = 3{,}13$. Die Elektronegativität der $NS(O)F_2$- Gruppe ist demnach etwas geringer als die der NSF_2- Gruppe ($x_{NSF_2} = 3{,}3$).[55]

Tabelle 9) IR- Daten der Phosphoryl- Verbindungen (cm^{-1})

$OP(NS(O)F_2)_3$	$OPCl(NSOF_2)_2$	$OPCl_2(NSOF_2)$	$OPF(NSOF_2)_2$	$OPF_2NS(O)F_2$	Zuordnung
1480 st(sh)	1470 st(sh)	1465 st(sh)	1475 sst(sh)	1460 sst	
1430 sst	1429 sst	1428 sst	1430sst		ν_{as}NSO
1318 st	1299 sst	1294 sst	1332 sst	1360 sst	ν PO
1280 sst	1270 sst	1272 sst	1275 sst	1300 sst	ν_sNSO
1010 s	1000 s	1000 s	1025 s		δ PN ?
915 st	912 st	922 st	925 st	955 sst	ν_{as}SF
865 sst	868 sst	868 sst	865 sst	863 sst	ν_sSF
740 st	739 sst	740 m	745 st	802 m	ν PN
715 sh	718 sh	700 s	728 sh	748 m	
640 s	663 s	680 s	705 s	722 s	
580 m	580 sst	580 sst	560 s	572 s	
525 st	521 m	520 m	520 st	515 sst	
489 st	480 st	495 m	495 st	453 s	
	450 s	480 m			
			430 s		
	415 s	395 s		412 s	

(sst sehr stark, st stark, m mittel, s schwach, sh Schulter)

Tabelle 10) IR- Daten der Thiophosphoryl- Verbindungen (cm^{-1})

$SP(NSOF_2)_3$	$SPCl(NSOF_2)_2$	$SPCl_2(NSOF_2)$	Zuordnung
1460 sst(sh)	1455 sst(sh)	1432 sst	ν_{as}NSO
1420 sst	1415 sst		
1295 sst(sh)		1270 sst	ν_{s}NSO
1255 sst	1260 sst	1250 st(sh)	
1005 s	1000 s	1000 s	δ PN ?
895 sst	894 sst	895 sst	ν_{as}SF
850 sst	855 sst	859 sst	ν_{s}SF
760 st	757 st	755 sst	
715 st	715 st		
690 st	695 st	692 st	
620 s	620 m	670 st	
550 st	550 st	548 st	
510 st	510 st	540 st	
470 st	465 st	492 st	
380 m	390 m	435 s	

Abb.)20) IR- Spektrum

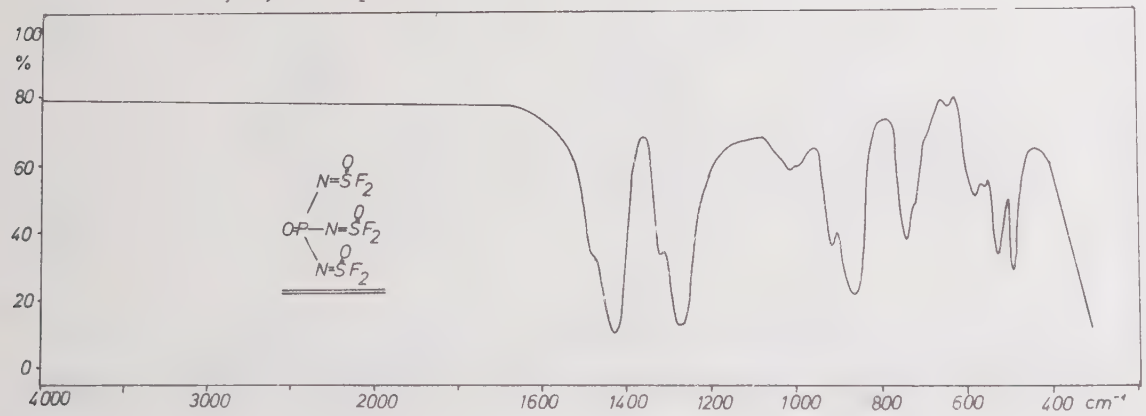


Abb. 21) IR- Spektrum

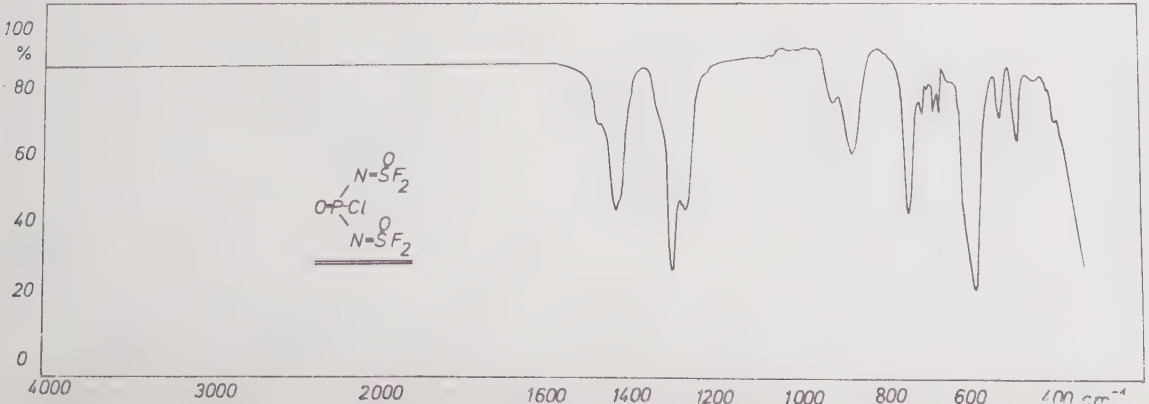


Abb. 22) IR- Spektrum

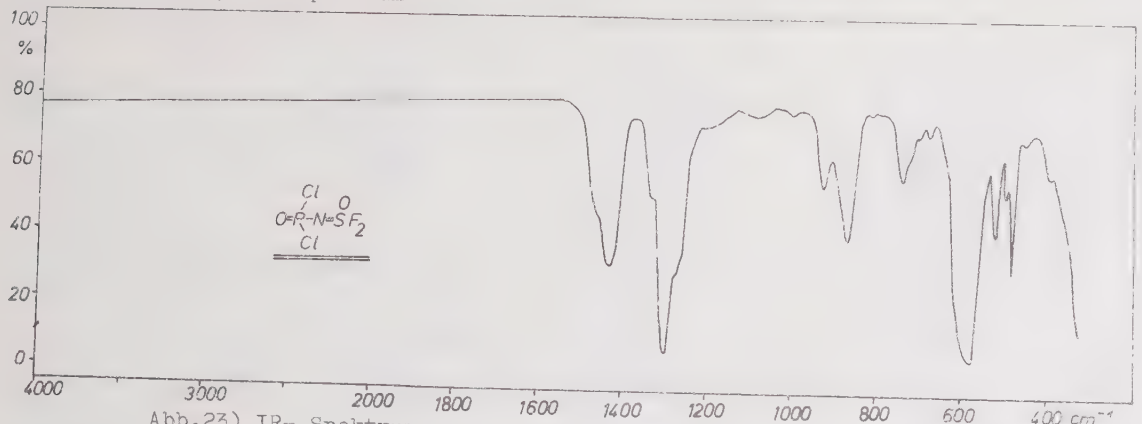


Abb.23) IR- Spektrum

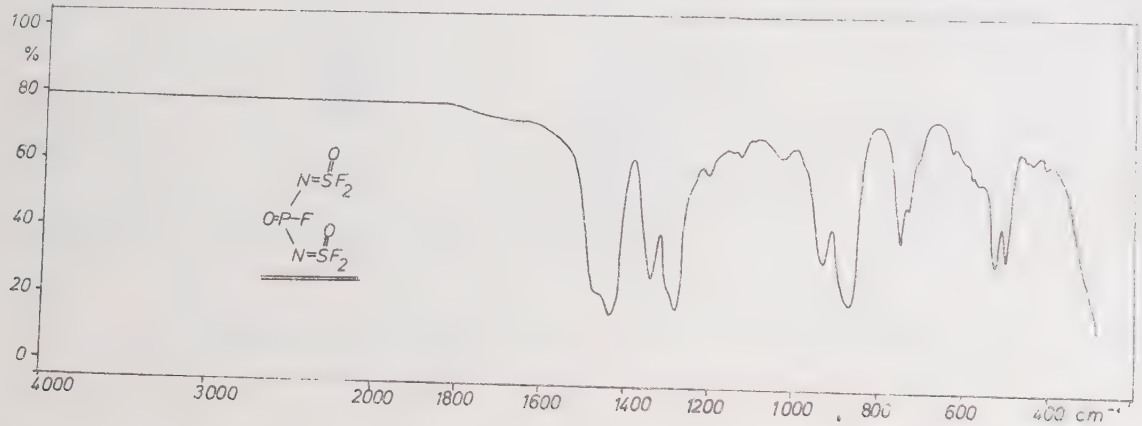


Abb. 24) IR- Spektrum

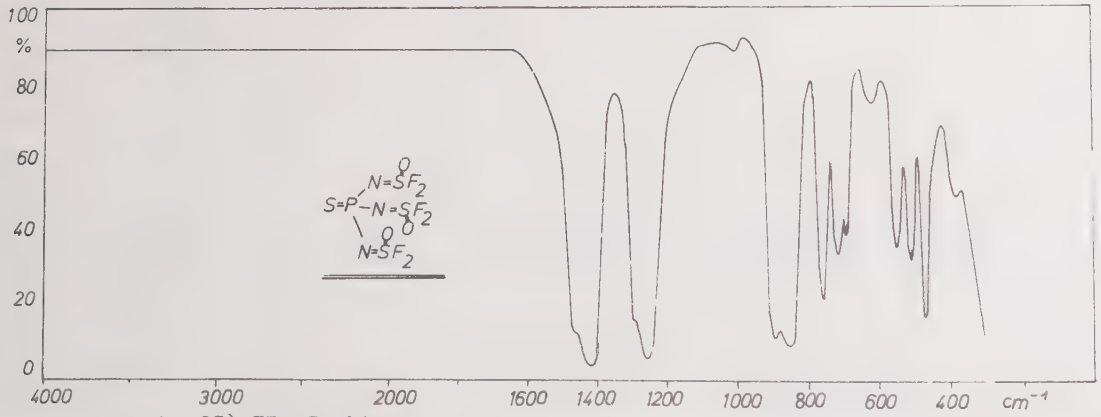


Abb. 25) IR- Spektrum

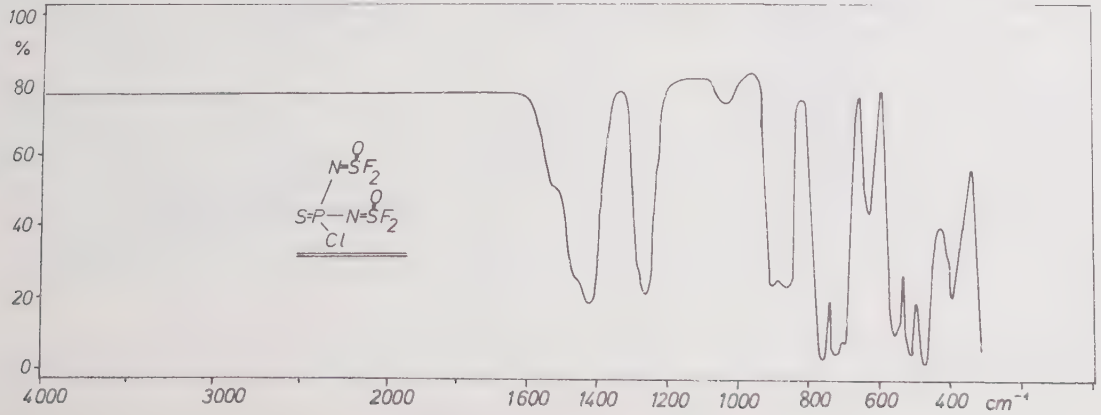
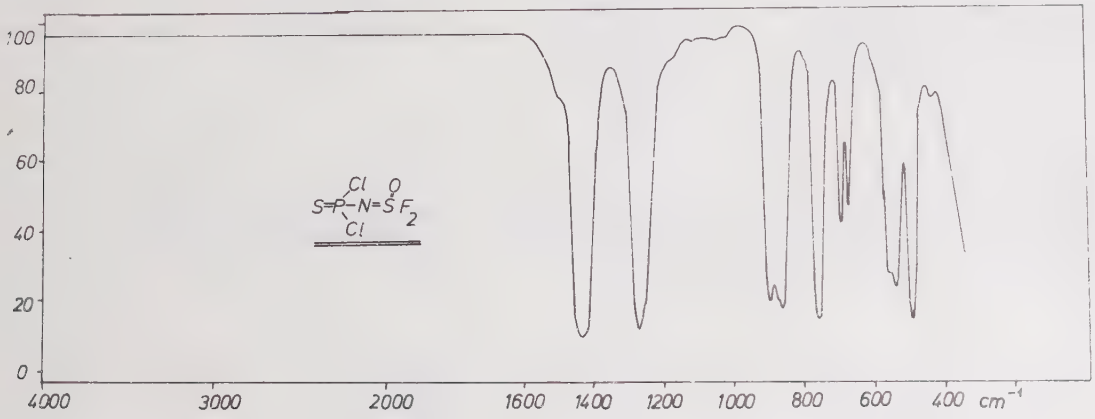


Abb. 26) IR- Spektrum



Kernmagnetische Resonanzspektren:

Die NMR- Spektren- Auswertung ist in Tabelle 11) zusammengefaßt. Die Spektren zeigen die zu erwartende Multiplettstruktur.
Bemerkenswert ist die konstante Lage des SF-Signals, das nur über einen Bereich von 2 ppm streut.
Die ^{31}P- NMR- Spektren zeigen die von der Elektronenakzeptorwirkung der Liganden und vom Substitutionsgrad her zu erwartende Verschiebung.

Tabelle 11) Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Phosphoryl- und Thiophosphoryl- Verbindungen. ($\delta^{19}F$ gegen int. $CFCl_3$; $\delta^{31}P$ gegen H_3PO_4)

Verbindung	$\delta^{31}P$ (ppm)	$\delta^{19}F(SOF)$ (ppm)	$\delta^{19}F(PF)$ (ppm)	$^3J_{FF}$ (Hz)	$^1J_{PF}$ (Hz)	$^4J_{FF}$ (Hz)
$OPF_2NS(O)F_2$		-47,1	+ 72,6	4,6	1007	5,8
$OPFCl\ NS(O)F_2$	+ 17,2	-48,7	+ 31,9	2,5	1080	5,8
$OPCl_2\ NS(O)F_2$	+ 14,3	-48,7	-	1,3	-	-
$OPCl[NS(O)F_2]_2$	+ 28,0	-48,8	-	1,5	-	-
$OPF[NS(O)F_2]_2$	+ 33,3	-49,0	+ 61,3	2,8	977	5,8
$OP[NS(O)F_2]_3$	+ 41,6	-49,2	-	1,8	-	-
$SPCl_2\ NS(O)F_2$	- 22,7	-48,1	-	1,3	-	-
$SPCl[NS(O)F_2]_2$	- 14,1	-48,3	-	1,5	-	-
$SPF[NS(O)F_2]_2$	- 14,6	-48,8	+ 26,0	2,7	1062	-
$SP[NS(O)F_2]_3$	- 3,6	-4[illegible]	-	1,	-	-

VIII. Übergangsmetallverbindungen mit der Schwefeloxiddifluoridimidgruppe als Komplexligand.

Auf Grund seiner negativen Ladung und des zusätzlichen freien Elektronenpaares am Stickstoff kann das Schwefeloxiddifluoridimid- Anion als Lewis- Base wirken. Es sollte somit in der Lage sein, mit Übergangsmetallatomen oder- ionen, die man als Lewis- Säuren auffassenkann, Komplexreaktionen einzugehen gemäß

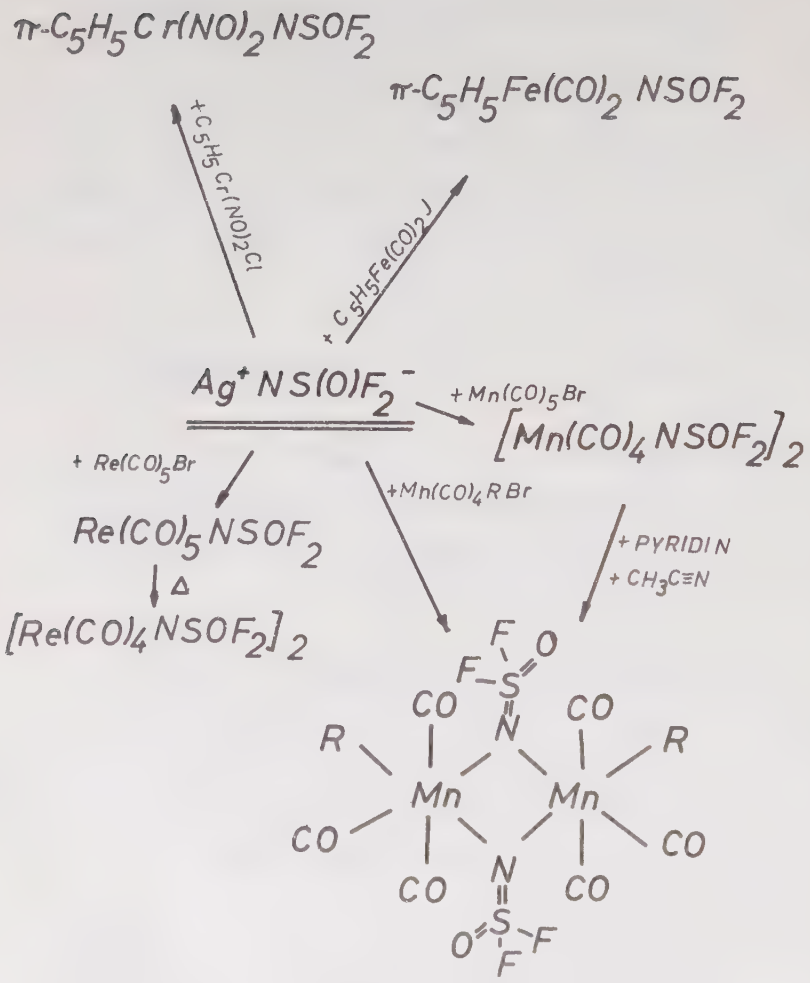
(40) $L_x M A + NS(O)F_2^- \longrightarrow L_x M NS(O)F_2 + A^-$

Diese Reaktion ist dann begünstigt, wenn die neue Verbindung stabil ist. Diese Stabilität hängt von allen übrigen Liganden ab, mit denendas Zentralatom des Komplexes umgeben ist.

Für die nachfolgenden Reaktionen wurden Ausgangs-Komplexe ausgewählt, die ein Halogenatom als Liganden haben. Begünstigt durch die hohe Bildungsenthalpie der Silberhalogenide soll die Substitution durch das $NS(O)F_2^-$- Ion an dieser Stelle eintreten.

Die folgende Abbildung 27) gibt einen Überblick über die durchgeführten Reaktionen an Übergangsmetallkomplexen.

Abb. 27) Reaktionsübersicht



(R = $P(C_6H_5)_3$, $As(C_6H_5)_3$,
$Sb(C_6H_5)_3$, pyr., $CH_3C{\equiv}N$)

VIII.1.1. Über die Darstellung von Cyclopentadienyl-eisendicarbonyl- Schwefeloxiddifluoridimid und Cyclopentadienylchromdinitrosyl-Schwefeloxiddifluoridimid.

Läßt man Cyclopentadienyleisendicarbonyljodid [56,57] oder Cyclopentadienylchromdinitrosylchlorid [57,58,59] mit $Ag^+NS(O)F_2^-$ in Methylenchlorid reagieren, so erhält man gemäß

(41) $C_5H_5Fe(CO)_2J + Ag^+NS(O)F_2^- \longrightarrow C_5H_5Fe(CO)_2NS(O)F_2 + AgJ$

(42) $C_5H_5Cr(NO)_2Cl + Ag^+NS(O)F_2^- \longrightarrow C_5H_5Cr(NO)_2NS(O)F_2 + AgCl$

Cyclopentadienyleisendicarbonyl-Schwefeloxiddifluoridimid und Cyclopentadienylchromdinitrosyl- Schwefeloxiddifluoridimid.
Die Eisenverbindung ist eine rotbraune kristalline Substanz, die an der Luft beständig ist. Die Chromverbindung kristallisiert aus Chloroform in grünen, [illegible] Kristallen. Es muß unter N_2 - oder Ar- Atmosphäre aufbewahrt werden und ist [illegible].

VIII.1.2. Experimenteller Teil:

$C_5H_5Fe(CO)_2J$ [56,57] und $C_5H_5Cr(NO)_2Cl$ [57-59] werden nach Literaturvorschrift dargestellt.

Darstellung von $C_5H_5Fe(CO)_2NS(O)F_2$:

In einem lichtgeschützten 50 ml Zweihalskoben mit $CaCl_2$- Trockenrohr und Tropftrichter wird eine Suspension von 2,07 g (0,01 Mol) $AgNSOF_2$ in trockenem Methylenchlorid vorgelegt. Dazu tropft man eine Lösung von 3,08g(0,01 Mol) $C_5H_5Fe(CO)_2J$ in Methylenchlorid. Man rührt die Mischung 24 Stunden bei Raumtemperatur.
In einer Stickstoff- Filtrationsanlage wird dann AgJ und unumgesetztes $AgNSOF_2$ abfiltriert. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum abgezogen, und der braune Rückstand wird aus $CHCl_3$ umkristallisiert.

Ausbeute: 60% bez. auf eingesetztes $C_5H_5Fe(CO)_2J$
Sublimationspunkt: 125°/0,01 Torr (unter Zersetzung)

Analyse:
$C_7H_5F_2FeNSO_3$ (277,03)
Ber.: C 21,68 H 1,82 F 13,72 Fe 20,16 N 5,06 S 11,57
Gef.: C 22,14 H 1,75 F 13,9 Fe 20,21 N 5,01 S 11,29

Massenspektrum: (m/e, rel. Intensitäten)
277 M^+(5), 249 $(M-CO)^+$ (10), 221 $(M-2CO)^+$ (15)
202 $C_5H_5FeNSOF^+$ (1), 183 $C_5H_5FeNSO^+$(2), 140 $C_5H_5FeF^+$(50),
121 $C_5H_5Fe^+$(10), 101 $HNSOF_2^+$(90), 81 $NSOF^+$(40),
65 $C_5H_5^+$(100), 56 Fe^+(20), 48 SO^+(20), 46 NS^+(20),
38 $C_3H_2^+$(50)

Darstellung von $C_5H_5Cr(NO)_2NS(O)F_2$:

In einem lichtgeschützten 50 ml Zweihalskolben werden unter Stickstoff 2,07 g (0,01 Mol) $AgNS(O)F_2$ mit 2,12 g (0,01 Mol) $C_5H_5Cr(NO)_2Cl$ in 30 ml Methylenchlorid bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Die Reaktionszeit beträgt 24 Stunden. Nach dem Abfiltrieren von AgCl in einer Stickstoff- Filtrationsanlage wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Man kristallisiert die blaugrüne Substanz aus Chloroform um.
Ausbeute: 10 % bez. auf eingesetztes $C_5H_5Cr(NO)_2Cl$
Sublimationspunkt: ca. 150°/0,01 Torr unter starker Zersetzung.

Analyse:
$C_5H_5F_2CrN_3SO_3$ (277,2)

Ber.: C 21,7 H 1,81 S 11,57 N 15,16 Cr 18,76 F 13,72
Gef.: C 22,0 H 1,70 S 11,35 N - Cr - F 13,8

Massenspektrum: (m/e, rel. Intensitäten)

277 M^+(40), 258 $C_5H_5Cr(NO)_2NSOF^+$(1), 228 $C_5H_5Cr(NO)_2SF^+$(1),
201 $CrO_2FNSOF_2^+$(10), 185 $CrOFNSOF_2^+$(5), 168 $CrONSOF_2^+$(20),
152 $CrNSOF_2^+$(100), 133 $CrNSOF^+$(50), 130 NO $NSOF_2^+$(20)
111 $NONSOF^+$(50), 101 $HNSOF_2^+$(80), 86 SOF_2^+(76),
67 SOF^+(49), 65 $C_5H_5^+$(20), 48 SO^+(20), 46 NS^+(20)

VIII.1.3. Spektroskopischer Teil:

Infrarotspektren:

Besonders charakteristisch für die beiden Verbindungen sind die Frequenzbereiche, in denen die CO- bzw. NO- Gruppen absorbieren. Dazu kommt noch der Absorptionsbereich für die C_5H_5-M (M = Fe, Cr) Schwingungen.

Für die Messungen des CO- bzw. NO- Bereiches wurden die Substanzen in Chloroform gelöst und die Lösungsspektren in den Bereichen von 2100- 1900 cm^{-1} für CO und von 1850- 1700 cm^{-1} für NO vermessen. Es treten jeweils zwei starke Absorptionsbanden für ν_{as}CO und ν_{s}CO bzw. für ν_{as}NO und ν_{s}NO auf.

Tabelle 12) CO- bzw. NO- Absorptionen im Infrarot (cm^{-1})

$C_5H_5Fe(CO)_2NS(O)F_2$	ν_{as}CO	2061 sst	ν_{s}CO	2009sst
$C_5H_5Cr(NO)_2NS(O)F_2$	ν_{as}NO	1819 sst	ν_{s}NO	1720sst

Die Tabelle 13) gibt die IR- Spektren von $C_5H_5Fe(CO)_2NS(O)F_2$ und von $C_5H_5Cr(NO)_2NS(O)F_2$ an. (Aufgenommen in Kel-F- bzw. Nujol- Verreibungen zwischen KBr- Platten)

Tabelle 13) IR- Spektren (cm^{-1})

$C_5H_5Fe(CO)_2NS(O)F_2$	$C_5H_5Cr(NO)_2NS(O)F_2$	Versuchsw. Zuordnung
3160 s	2950 sst	ν_{as} CH
3120 s	2920 st	ν_{s} CH
2061 sst	1819 sst	ν_{as}CO ν_{as}NO
2009 sst	1720 sst	ν_{s}CO ν_{s}NO
	1600s	
	1580 s	
1450 sst	1450 sst	ν_{as}NSO
1410 st	1410 m	ν C-C, Ring def.
1370 s	1380 m	
1200 sst	1280 sst	ν_{s}NSO
1120 s	1122 sst	ν CC, Ringdef.
	1072 st	
1010 m	1018 s	
1000 s		
980 s	965 st	
	900 s	
855 sh		
850 st	829 m	
730 sst	731 sst	ν_{as}SF
690 st	705 st	ν_{s}SF
600 st	650 s	
590 st	580 m	
580 st		
560 st	550 s	
520 sh	520 s	
470 s	486 s	
440 s	450 s	

Ramanspektren ließen sich von den Substanzen nicht aufnehmen, da diese sich im Laser- Strahl zersetzen.

Zu den Bindungsverhältnissen und der Struktur von $C_5H_5Fe(CO)_2NS(O)F_2$ und $C_5H_5Cr(NO)_2NS(O)F_2$.

Vergleicht man die Spektren von Ferrocen, $(C_5H_5)_2Fe$[60,61] und anderer Verbindungen ähnlichen Typs mit den Spektren der neuen Verbindungen im Bereich der C_5H_5-M - Schwingungen, so kann man große Ähnlichkeiten feststellen, wie folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 14) IR- Absorbtionen für C_5H_5-M- Verbindungen (cm^{-1})

$(C_5H_5)_2Fe$	1411 st	1108 st	1051 s	1002 st	811 st
$C_5H_5Fe(CO)_2X$	1410 st	1370 s	1120 s	1010 m	850 st
$C_5H_5Cr(NO)_2X$	1410 sh	1380 m	1122 sst	1072 st 1018 s	829 m

($X = NS(O)F_2$)

Die Einführung der $NS(O)F_2$- Gruppe bewirkt also keine Veränderung der Bindungsverhältnisse vom Zentralatom zur Cyclopentadienylgruppe.
Die Struktur wird wie für die Ausgangsverbindungen tetraedrische Anordnung haben. Einen Hinweis dafür liefert das IR- Spektrum im CO- bzw. NO- Bereich. Für das isoelektronische $C_5H_5Mn(CO)_3$ [61] wurde die Struktur anhand der IR- Daten bestimmt, so daß man

berechtigterweise eine analoge Struktur für $C_5H_5Fe(CO)_2NS(O)F_2$ und $C_5H_5Cr(NO)_2NS(O)F_2$ annehmen darf.

Abb. 28) IR- Spektrum

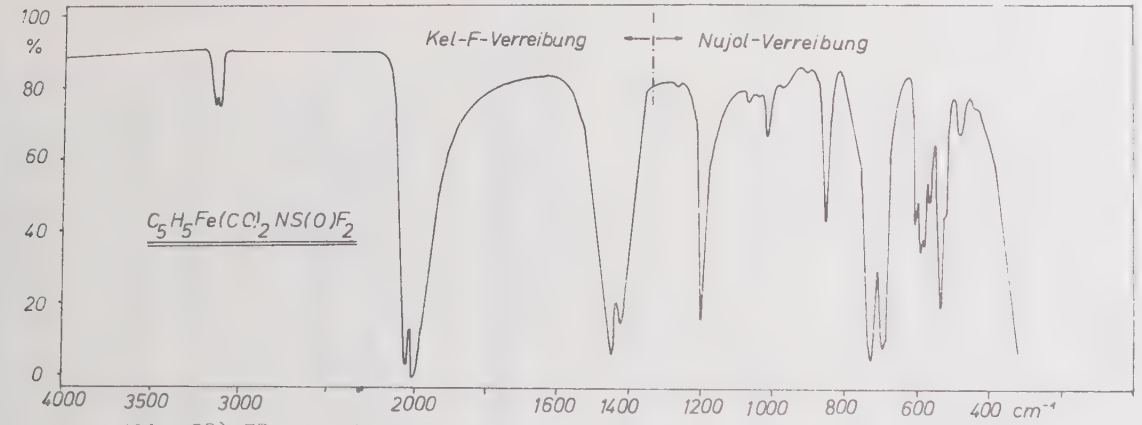
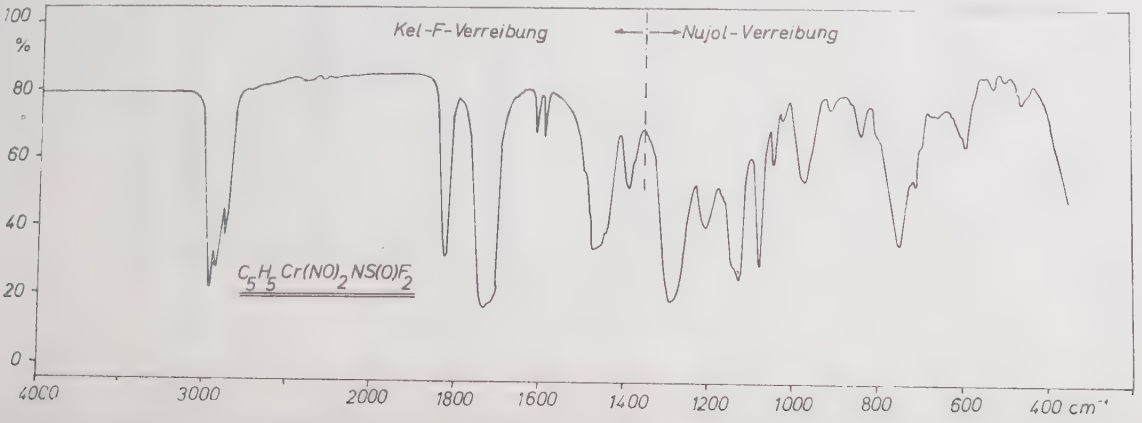


Abb. 29) IR- Spektrum



Kernmagnetische Resonanzspektren

Es konnte nur das NMR-Spektrum von $C_5H_5Fe(CO)_2NS(O)F_2$ erhalten werden.
Im ^1H-NMR tritt ein Singulett bei $\delta_{^1H}$ = - 4.5 ppm auf. (aufgenommen in einer 10 %igen Lösung, ext. TMS)

Das ^{19}F- NMR- Spektrum zeigt ebenfalls ein Singulett bei $\delta_{^{19}F}$ = - 65,25 ppm . (aufgenommen in einer 10 % igen Lösung, ext. $CFCl_3$)
Wegen der Abschirmung der Fluorkerne durch das Fe - Atom tritt eine starke Linienverbreiterung ein. Aus diesem Grunde konnte für die Cr- Verbindung kein NMR- Spektrum erhalten werden.

VIII.2. Über Reaktionen von substituierten Mangancarbonylbromiden mit Silberschwefeloxiddifluoridimid.

Vor kurzer Zeit ergaben Umsetzungen von Manganpentacarbonylbromid mit Silberschwefeloxiddifluoridimid ein verblüffendes Ergebnis [62]. Es bildete sich nicht wie man zunächst erwarten würde eine monomere Manganpentacarbonyl- $NS(O)F_2$ Verbindung, sondern es trat eine Dimerisierung ein, gemäß

$$(43)\quad 2\ Mn(CO)_5Br + 2\ Ag^+NS(O)F_2^- \longrightarrow \left[Mn(CO)_4NS(O)F_2\right]_2 + 2\ CO + 2\ AgBr$$

Eine monomere Verbindung erhielt man vom Rheniumpentacarbonylbromid gemäß

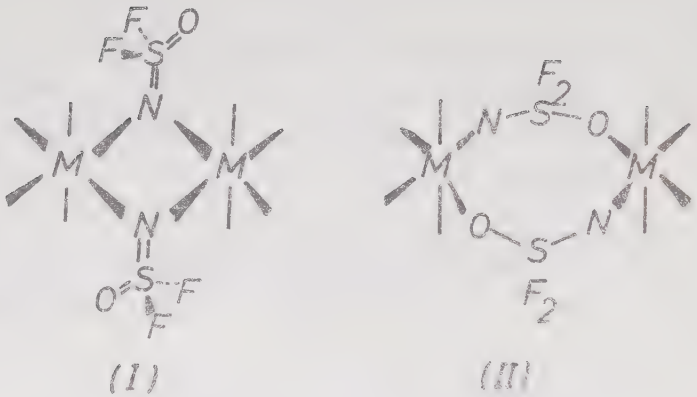
$$(44)\quad Re(CO)_5Br + Ag^+NS(O)F_2^- \longrightarrow Re(CO)_5NS(O)F_2 + AgBr$$

Diese dimerisiert erst bei 90° gemäß

$$(45)\quad 2\ Re(CO)_5NS(O)F_2 \longrightarrow \left[Re(CO)_4NS(O)F_2\right]_2 + 2\ CO$$

Für die verbrückten Verbindungen waren zwei Strukturen denkbar:

Abb.30) Strukturschema



(I) (II)

Eine eindeutige Klärung brachte eine Röntgenstrukturanalyse[63,64].

Die folgende Abbildungen zeigen die Strukturen von $[Mn(CO)_4NS(O)F_2]_2$ und $Re(CO)_5NS(O)F_2$. $[Re(CO)_4NS(O)F_2]_2$ ist mit der entsprechenden Manganverbindung isotyp.

Abb.31) $[Mn(CO)_4NS(O)F_2]_2$

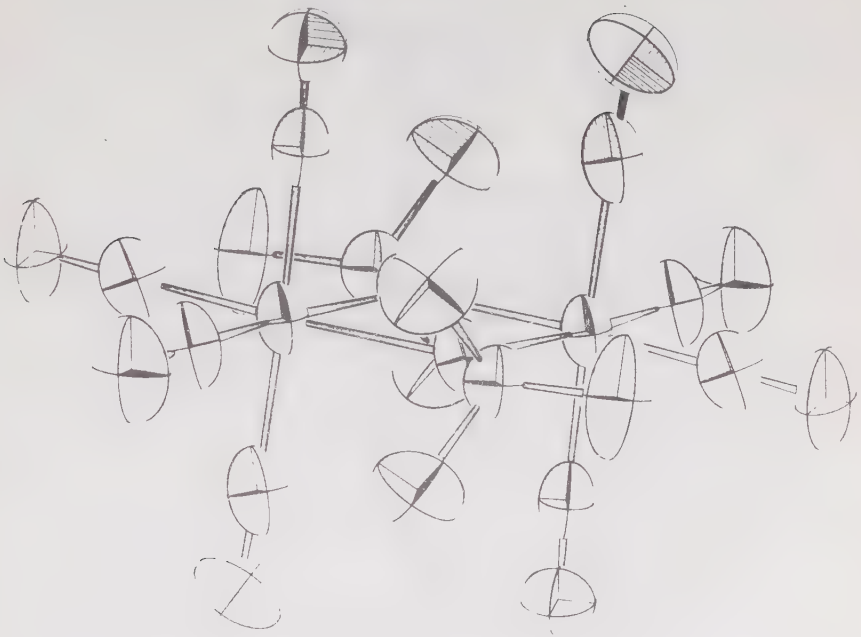
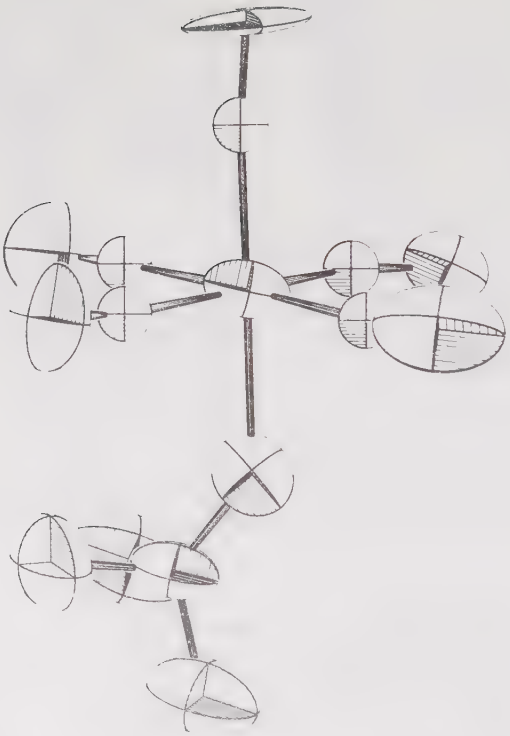


Abb.32) $Re(CO)_5NS(O)F_2$



Setzt man diese verbrückten Mangan- Verbindungen mit Lewis- Basen wie Triphenylphosphin, -arsin und -stibin um, dann tritt eine Spaltung ein. Man erhält disubstituierte Mangancarbonylschwefeloxiddifluoridimide gemäß[61)]

(46) $\left[Mn(CO)_4NS(O)F_2\right]_2 + 4\ M(C_6H_5)_3 \longrightarrow$

$$Mn(CO)_3\left[M(C_6H_5)_3\right]_2\ NS(O)F_2 + 2\ CO$$

(M = P,As,Sb)

Um die monosubstituierten Mangancarbonyl- $NS(O)F_2$ Verbindungen zu erhalten, wurden monosubstituierte Mangancarbonylbromide eingesetzt. Folgende Reaktion wurde erwartet:

(47) $Mn(CO)_4M(C_6H_5)_3\ Br + Ag^+NS(O)F_2^- \not\longrightarrow$

$$Mn(CO)_4M(C_6H_5)_3NS(O)F_2 + AgBr$$

(M = P, As, Sb)

Gefunden wurde hingegen folgende Reaktion

(48) $2\ Mn(CO)_4M(C_6H_5)_3Br + 2Ag^+\ NS(O)F_2^- \longrightarrow$

$$\left[Mn(CO)_3\ M(C_6H_5)_3NS(O)F_2\right]_2 + 2\ AgBr + 2\ CO_2$$

(M = P, As Sb)

Es trat also wieder Dimerisierung ein.

Die neuen Verbindungen kristallisieren in gelben Nadeln. Sie sind extrem instabil und zerfallen in Zeiträumen zwischen 30 Minuten und 12 Stunden in grüne zur Zeit undefinierbare Substanzen.

Setzt man $\left[Mn(CO)_4NS(O)F_2\right]_2$ mit CH_3CN oder Pyridin um, so tritt keine Spaltung der Mn - N - Mn Brücken ein, sondern Substitution von CO gemäß [65]

(49) $\left[Mn(CO)_4NS(O)F_2\right]_2 + 2\ CH_3CN \longrightarrow \left[Mn(CO)_3(\ CH_3CN\ )\ NS(O)F_2\right]_2 + 2\ CO$

Offensichtlich hängt die Tendenz zur Spaltung der Brücken von der Stärke und Größe der Liganden ab.

VIII.2.1. Experimenteller Teil:

Manganpentacarbonylbromid wird durch Spaltung von Dimangandecacarbonyl mit Br_2 hergestellt.[66)]
Die monosubstituierten Triphenylphosphin,-arsin, -stibin- Derivate erhält man durch Umsetzung von $Mn(CO)_5Br$ mit den entsprechenden Liganden in Methylenchlorid bei Raumtemperatur[66,67)].
Alle Apparaturen und Lösungsmittel müssen extrem trocken sein.

$[Mn(CO)_3M(C_6H_5)_3\ NS(O)F_2]_2$ (M = P, As, Sb)

Die Reaktionen werden in lichtgeschützten Gefäßen unter Stickstoff ausgeführt.
Zu einer Suspension von 2,07 g (0,01 Mol) $AgNS(O)F_2$ in 20 ml Methylenchlorid werden die äquimolaren Mengen der substituierten Mangancarbonylhalogenide, gelöst in Methylenchlorid, zugetropft. Anschließend wird die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur gerührt.
Nach Abfiltrieren des ausgefallenen AgBr in einer Stickstoff- Filtrationsanlage zieht man das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum ab. Den Rückstand löst man erneut in wenig Methylenchlorid und fällt durch Zugabe von n- Pentan aus.
Die folgende Tabelle gibt die Reaktionszeiten und die relative Beständigkeit an.

Tab. 15) Reaktionszeiten und Beständigkeit

Verbindung	Reakt.temp.	Zeit	Beständigkeit
$[Mn(CO)_3PPh_3NS(O)F_2]_2$	20°C	8 h	12 h
$[Mn(CO)_3AsPh_3NS(O)F_2]_2$	20°C	3 h	6 h
$[Mn(CO)_3SbPh_3NS(O)F_2]_2$	20°C	15 min	30 min

(Ph = C_6H_5)

Analysen:

1. $C_{42}H_{30}F_4N_2S_2P_2Mn_2O_8$ (1002,7)

Ber. C 50,31 H 3,01 F 7,58 N 2,79 S 6,99 P 6,18
Gef. C 47,79 H 2,89 F 7,5 N 2,75 S 5,91 P 5,88

2. $C_{42}H_{30}F_4N_2S_2As_2Mn_2O_8$ (1090,6)

Ber. C 46,27 H 2,77 F 6,97 N 2,56 S 5,88 As 13,74 Mn 10,07
Gef. C 45,49 H 2,80 F 6,05 N 2,97 S 5,92 As 14,00 Mn 11,03

3- $C_{42}H_{30}F_4N_2S_2Sb_2Mn_2O_8$ (1184,2)

Ber. C 42,6 H 2,55 F 6,42 N 2,37 S 5,42
Gef. C 36,54 H 2,59 F 6,50 N 2,67 S 5,81

Massenspektren der Substanzen waren nicht zu erhalten.

VIII.2.3. Spektroskopischer Teil:

NMR- Spektren konnten von den neu dargestellten Verbindungen nicht erhalten werden, da sich die Substanzen in organischen Lösungsmitteln nur schwer lösen.

Inrarotspektren:

In den folgenden Tabellen und Abbildungen sind die IR- Spektren der neuen Mangancarbonyl-schwefeloxiddifluoridimid- Verbindungen mit $NS(O)F_2$- Brücken aufgeführt.

Die Spektren wurden aufgenommen von Nujol- bzw. Kel-F - Verreibungen zwischen KBr- Platten.

Für den für Carbonyl- Verbindungen charakteristischen Carbonyl- Schwingungsbereich wurden die Spektren von Lösungen der Substanzen in Chloroform aufgenommen.

Ramanspektren der Substanzen waren nicht zu erhalten, da sich die Proben im Laserstrahl zersetzen.

Tabelle 16) IR- Daten von $[Mn(CO)_3 X NS(O)F_2]_2$ (cm^{-1})

X= $P(C_6H_5)_3$	$As(C_6H_5)_3$	$Sb(C_6H_5)_3$	Pyridin	CH_3CN	Zuord.
3080 s	3080 s	3060 s			ν_{as}CH
3055 s	3040 s	3040 s			ν_{s}CH
2010 st	2010 st	2010 st	2038 st	2040st	
1935 sst	1935 sst	1932 sst	1950sst	1960sst	νCO
1925 sst	1920 sst	1922 sst	1929sst	1923sst	
1580 s	1570 s	1570 s			
1475 s	1470 s	1475 s			
1430 m	1430 m	1431 m			
1410 sh	1410 sh	1410 sh			
1392 sst	1395 sst	1395 sst	1395sst	1400st	ν_{as}NSO
1380 sh	1380 sh	1380 sh			δ CH
1170 m	1210 st	1180 m	1191st	1200 m	ν_{s}NSO
1150 m	1150 s	1160 sh			
		1155 m			
1090 m	1080 m	1080 m			
970 s	1000 s	999 s	970 s	1008 s	
740 st	775 st	770 sh	770 st	770st	ν_{as}SF
	750 sst	750 sh	760 st		
730 st	735 sst	730 sst	745 st	742 st	ν_{s}SF
690 st	690 st	690 st	699 st	692 m	
540 st	630 s	630 s	635 s	642 s	
535 sh	610 s	610s	630 m	630 m	
515 m	560 s	560 m	615 m	560 m	
500m	470 m	550 s	560 m	525 s	
		450m	520 s	460 m	
			450 m		

Tabelle 17) IR- Daten im Carbonylbereich (cm^{-1})

Verbindung $[Mn(CO)_3XNS(OF_2)]_2$	ν C O		
X= $P(C_6H_5)_3$	2030 st	1940 sst	1927 sst
X= $As(C_6H_5)_3$	2030 st	1940 sst	1926 sst
X= $Sb(C_6H_5)_3$	2030 st	1941 sst	1928 sst
X= Pyridin	2038 st	1952 sst	1931 sst
X= CH_3CN	2040 st	1954 sst	1938 sst

Neben diesen Linien findet man noch einige Absorptionen geringer Intensität, die auf Kombinationsschwingungen zurückzuführen sind.

Abb. 33) IR- Spektrum

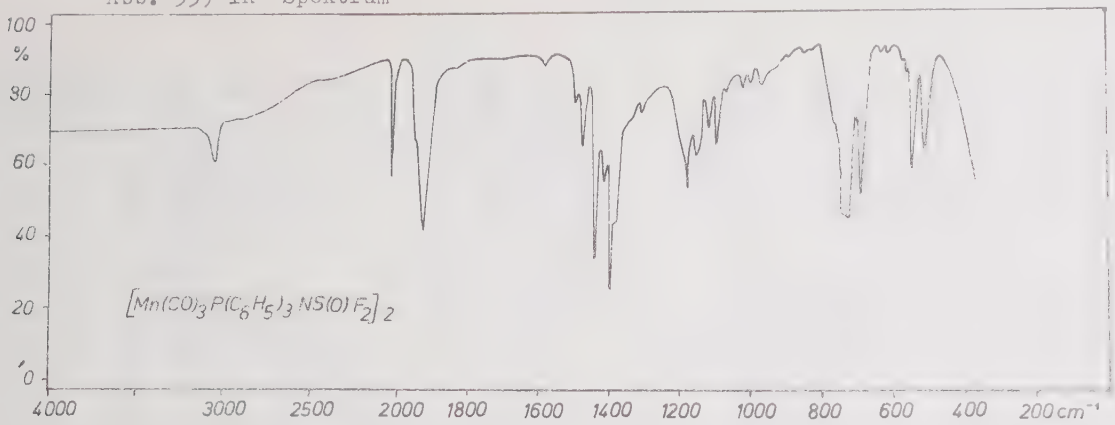


Abb. 34) IR- Spektrum

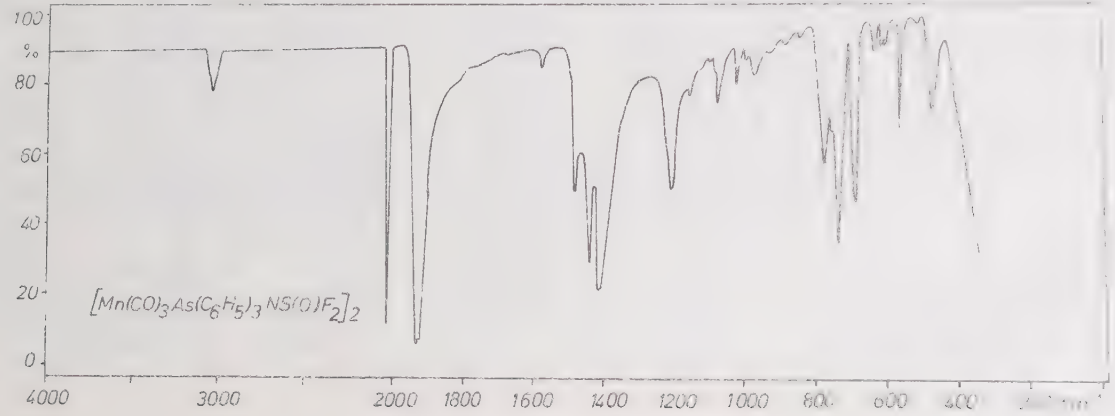


Abb. 35) IR-Spektrum

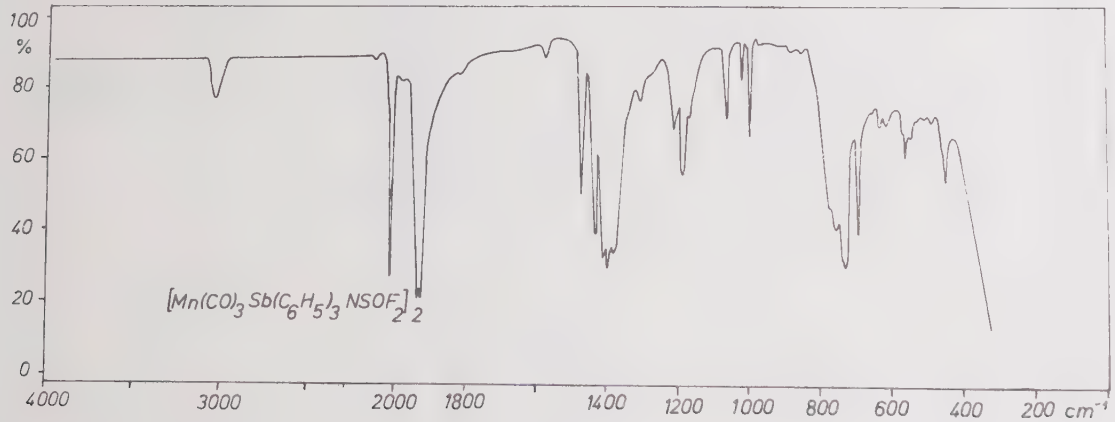
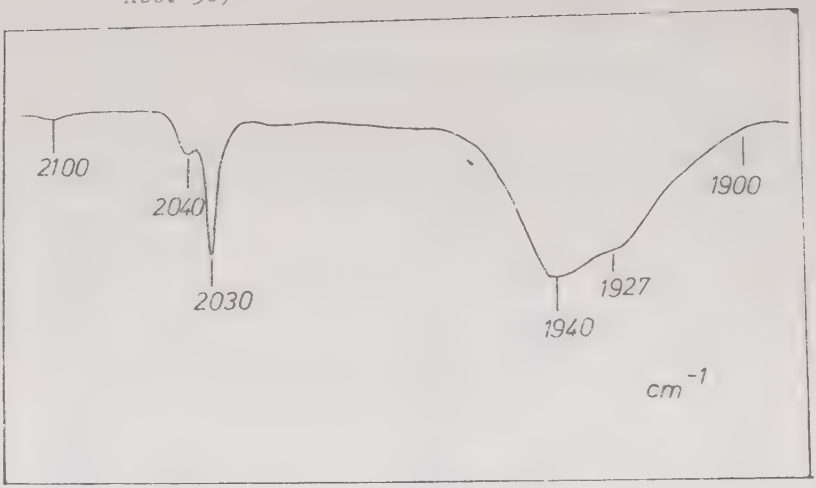


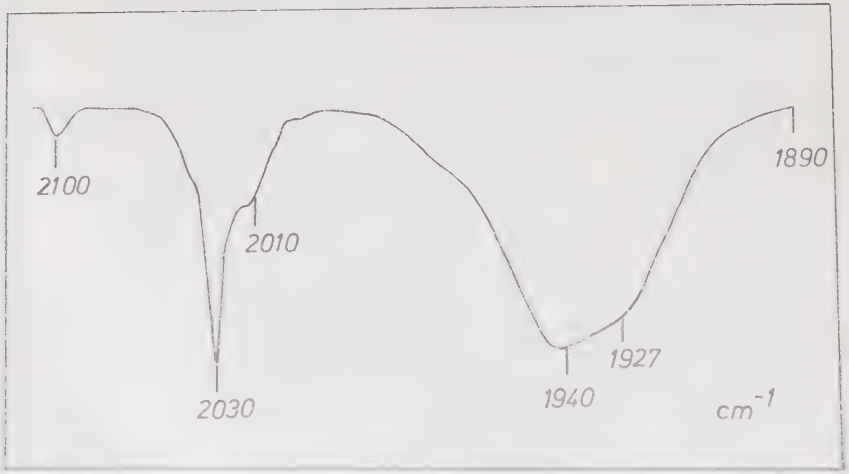
Abb. 36)



$[Mn(CO)_3P(C_6H_5)_3NS(O)F_2]_2$ gelöst in $CHCl_3$

IR-SPEKTRUM des CARBONYL-Bereiches

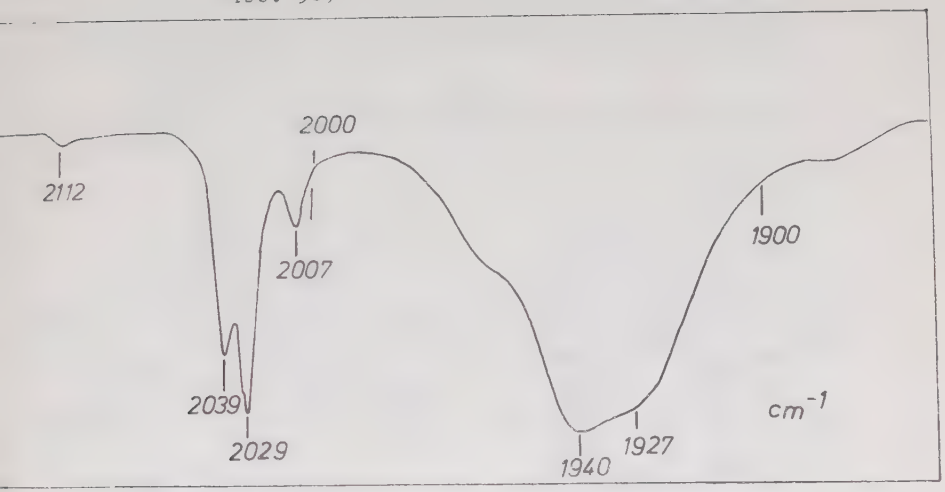
Abb. 37)



$[Mn(CO)_3As(C_6H_5)_3NS(O$ gelöst in $CHCl_3$

IR-SPEKTRUM des CARBONYL-Bereiches

Abb. 35)



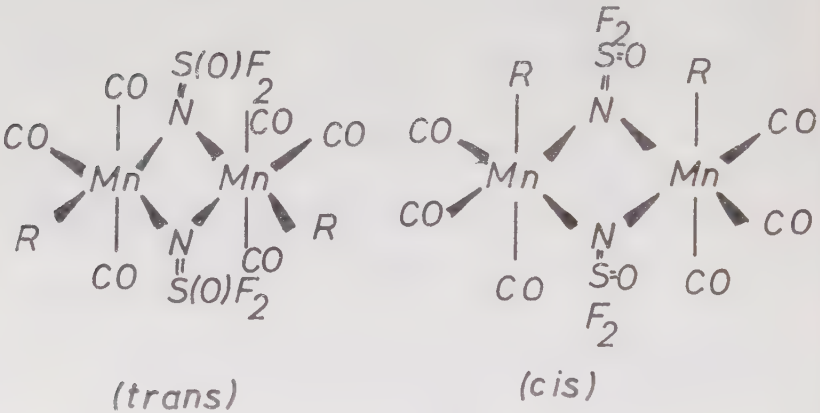
$[Mn(CO)_3 Sb(C_6H_5)_3 NS(O)F_2]_2$ gelöst in $CHCl_3$

IR-SPEKTRUM des CARBONYL-Bereiches

Die Zuordnung der IR- Daten im CO- Bereich wird nach [68] vorgenommen.

Für die neuen Verbindungen sind zwei Strukturen möglich.

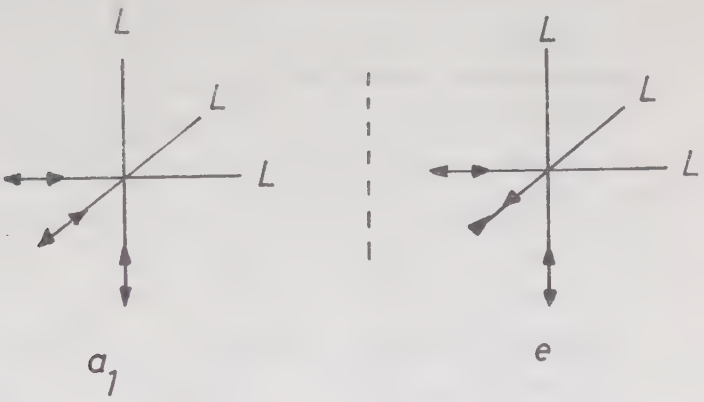
Abb. 39) Strukturen von $\left[Mn(CO)_3M(C_6H_5)_3NS(O)F_2\right]_2$



Man kann beide Isomeren anhand der Bandenzahl im IR- Bereich der Carbonylfrequenzen unterscheiden.

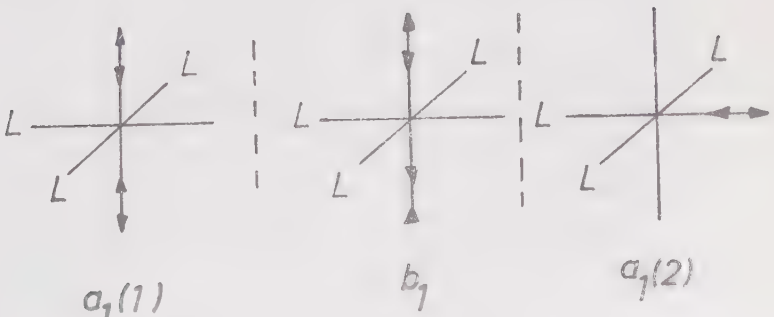
Für eine cis $\left[M(CO)_3L_2\right]_2$ - Verbindung erwartet man 2 IR- aktive Schwingungsmöglichkeiten für ν CO

Abb. 40)



Für eine trans $\left[M(CO)_3L_2\right]_2$ - Verbindung erwartet man 3 IR- aktive Banden für ν CO

Abb. 41)



In den vorliegenden Spektren werden 2 Absorptionsbanden gefunden, so daß höchstwahrscheinlich die cis - Verbindung vorliegt.

Diese Vermutung kann noch durch die Überlegungen, die die sterischen Verhältnisse einschließt, erhärtet werden. Die Triphenylphosphin, -arsin und -stibin Gruppen sind so voluminös, daß sie sich in trans-Stellung mit den $NS(O)F_2$- Gruppen behindern würden.

Die Dat n, die für eine Interpretation des Bindungsgrades der einzelnen Bindungen in den untersuchten Verbindungen wichtig sind, werden durch die Bindungslängen ausgedrückt.

Von Interesse war es, die Bindungsstärke einzelner Bindungen in der $NS(O)F_2$ - Gruppe zu erhalten. Die folgende Tabelle gibt die Bindungslängen und die daraus resultierenden Bindungsgrade einiger NSF-Verbindungen wieder.

Tabelle [illegible] Bindungslängen, Bindungsgrade von NS- Verbi...

Verbindung	d(NS) (Å)	Bindungsgrad N	Lit.
NSF	1,446	2,4	69)
NSF_3	1,416	2,7	70-72)
$Re(CO)_5NSOF_2$	1,443	ca.2,3	63,64)
$[Mn(CO)_4NSOF_2]_2$	1,445	ca.2,4	63,64)

Ein Vergleich der S-O Bindungslänge zeigt für

$Re(CO)_5NS(O)F_2$	d(SO) = 1,435 Å
$[Mn(CO)_4NS(O)F_2]_2$	d(SO) = 1,451 Å
SO_2	d(SO) = 1,432 Å

Die S=O- Bindung im $NS(O)F_2$- Rest hätte damit den Bindungsgrad 2.

Tabelle 19) Vergleich der NSO- Frequenzen einiger Schwefeloxiddifluoridimide (cm^{-1})

Verbindung	ν_{as}NSO	ν_sNSO	$\frac{\nu_{as}+\nu_s}{2}$ [74]	Lit.
$Ag^+NS(O)F_2^-$	1460	1125	1292,5	hier
$[Mn(CO)_4NS(O)F_2]_2$	1390	1202	1296	62)
$[Mn(CO)_3X\ NS(O)F_2]_2$	1395	1180	1288	Hier
$[Re(CO)_4NS(O)F_2]_2$	1395	1205	1300	62)

Die gemittelten Werte aus ν_{as}NSO und ν_sNSO [74] ergeben für diese Verbindungen ungefähr den gleichen Wert. Das bedeutet, daß sich auch die Bindungsverhältnisse in den $NS(O)F_2$- Gruppen nur wenig unterscheiden. Es wird daher angenommen, daß auch im $NS(O)F_2^-$ eine 2,5-fache Bindung für die NS- Bindung und eine 2 -fache Bindung für die SO- Bindung vorliegt.

Ausführung der Messungen:

Die Messungen der IR- Spektren erfolgten an Perkin-Elmer- Gitterspektrometern Modell 125 und 325.

Die Ramanspektren wurden an einem Codberg Gerät PH1 mit Helium/Neon- Laseranregung gemessen.

Für die ^{1}H- und ^{19}F- Kernresonanzmessungen stand ein Varian A 56/60- Gerät und ein Bruker 60 E- Gerät zur Verfügung. Die ^{31}P-NMR- Messungen wurden an einem Bruker -HX-8- Gerät und einem Bruker 60 E- Gerät durchgeführt.

Für die Massenspektren stand ein Atlas CH4 und ein Varian Mat-CH-5 Gerät zur Verfügung.

Einige Substanzen konnten präparativ in einem Gaschromatographen getrennt werden.

Die Analysen bestimmte das Mikroanalytische Labor BELLER, Göttingen.

Herrn Dr. D. Böhler danke ich für die Ausführung der Massenspektren. Herrn Dr. E. Niecke danke ich für die Aufnahme der NMR- Spektren.

Dem technischen Personal des Institutes möchte ich für die stete Hilfsbereitschaft danken.

IX. Zusammenfassung:

In der vorliegenden Arbeit wurden die Darstellungen neuer Schwefel- Stickstoff- Verbindungen und ihre Charakterisierung beschrieben.

Bei der Umsetzung von Schwefeloxidtetrafluorid mit Lithiumhexamethydisilazan erhält man Bis(trimethylsilylimido)-Schwefeloxid, $\left[(CH_3)_3SiN\right]_2S{=}O$, die zweite monomer vorliegende Verbindung mit 3 fach koordiniertem Schwefel in der Oxidationsstufe + VI.

Außerdem konnten durch Mengenvariation der eingesetzten Substanzen die bekannten Verbindungen $\left[(CH_3)_3SiN\right]_3S$ und $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ isoliert werden.

Ausgehend von Schwefeloxiddifluoridimid, $HNS(O)F_2$, erhält man durch Umsatz mit Metallcarbonaten die Salze $Li^+NS(O)F_2^-$, $Cs^+NS(O)F_2^-$ und $Ag^+NS(O)F_2^-$. Die Infrarotspektren der $NS(O)F_2^-$-Anionen werden mit den Spektren des isoelektronischen SO_2F_2 verglichen und entsprechend zugeordnet.

Silberschwefeloxiddifluoridimid, $Ag^+NS(O)F_2^-$, eignet sich hervorragend zur Übertragung von $NS(O)F_2$-Gruppen auf Halogenverbindungen. Diese Methode führt zur Darstellung neuer zinnorganischer Verbindungen: $(CH_3)_2Sn\left[NS(O)F_2\right]_2$; $(CH_3)_2SnCl\,NS(O)F_2$; $(CH_3)_2SnBr\,NS(O)F_2$.

Mit $Ag^+NS(O)F_2^-$ gelingt die Darstellung der neuen Phosphoryl- und Thiophosphoryl- Schwefeloxiddifluoridimide ausgehend von $OPCl_3$, $OPFCl_2$ und $SPCl_3$:

$O=P\left[NS(O)F_2\right]_3$; $O=PCl\left[NS(O)F_2\right]_2$; $O=PCl_2\ NS(O)F_2$,
$O=PF\left[NS(O)F_2\right]_2$; $O=PFCl\ NS(O)F_2$.
$S=P\left[NS(O)F_2\right]_3$; $S=PCl\left[NS(O)F_2\right]_2$; $S=PCl_2\ NS(O)F_2$;
$SPF\left[NS(O)F_2\right]_2$.
Anhand der IR- Daten kann die Elektronegativität der $NS(O)F_2$-Gruppe mit EN = 3,2 bestimmt werden.

Substituierte Übergangsmetallhalogenide reagieren mit $Ag^+NS(O)F_2^-$ glatt zu den Schwefeloxiddifluoridimid- Derivaten. So konnten erstmals π-$C_5H_5Fe(CO)_2NS(O)F_2$ und π-$C_5H_5Cr(NO)_2NS(O)F_2$ dargestellt werden.

Die Umsetzung von monosubstituierten Mangantetracarbonylbromid mit $Ag^+NS(O)F_2^-$ ergeben substituierte Mangancarbonylschwefeloxiddifluoridimide mit $NS(O)F_2$- Brücken.
So konnten folgende Verbindungen synthetisiert werden:

$$\left[Mn(CO)_3\ M(C_6H_5)_3\ NS(O)F_2\right]_2 \quad (M = P,As,Sb)$$

Vorschläge für die Struktur dieser Verbindungen werden aufgrund der IR- Spektren mitgeteilt.

X. Literaturverzeichnis:

1) W. Gregory
Journ. Pharm. 21, 312 (1835)
Journ. Pharm. 22, 301 (1836)

2) A. Andreocci
Ac. dei Lincei Rend. 5, 254 (1896)
Z. anorg. Chem. 14,246 (1897)

3) R. Schenk
Ann. 290, 171 (1896)

4) O. Glemser, H. Schröder, und H. Haeseler
Z. anorg. allg. Chem. 279, 28 (1955)
O. Glemser, H. Schröder und H. Haeseler
Naturwiss. 42, 44 (1955)
O. Glemser und H. Schröder
Z. anorg. allg. Chem. 284, 97 (1956)

5) K.O. Christe, C.J.Schack, D.Pilipovich,E.C. Curtis, W. Sawodny
Inorg. Chem. 12, 620 (1973)

6) H. Moissan, P. Lebeau
C.R.hebd.Séances Acad. Sci. 132, 374 (1901)

7) ibid. 130, 1436 (1900)

8) O. Ruff, H. Jonas
Naturforsch. und Medizin in Dtschl. 1939-1946
23, 182 (1948)

9) H. Jonas
Z. anorg. allg. Chemie 265, 273 (1951)

10) F. Seel, O. Detmer
Angew. Chem. 70, 163 (1958)
Z. anorg. allg. Chem. 301, 119 (1959)

11) O. Glemser
Angew. Chem. 75, 697 (1963)

12) O.Glemser
Prep. Inorg. React. 1, 227 (1964)

13) O. Glemser, M. Fild
Halogen Chem. 2, 1 (1967), Acad. Press ,London, NY.

14) O. Glemser, U. Biermann
Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, II. Math. Phys. Kl. 5, 65 (1968)

15) O. Glemser
Endeavour 28, 86 (1969)

16) O. Glemser, R. Mews
Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 14, 333 (1972)
Acad. Press, London, New York

17) B. Siegel, P. Breisacher
J. inorg. Nucl. Chem. 31, 675 (1969)

18) F.B. Dudley, G.H. Cady, D.F. Eggers jr.
J. Am. Chem. Soc. 78, 1553 (1956)

19) W.C. Smith, V.A. Engelhardt
J. Am. Chem. Soc. 82, 3838 (1960)

20) C.J. Schack et al.
Inorg. Chem. 9, 311 (1970)

21) K. Seppelt, W. Sundermeyer
Z. Naturforsch. 28b ,443(1973)

22) H. Klüver
Dissertation, Göttingen

23) K. Kimura, S.H. Bauer
J. chem Phys. 39, 3172 (1963)

24) J.L. Hencher, D.W.J. Cruickshank, S.H. Bauer
J. chem. Phys. 48, 518 (1968)

25) R.J. Gillespie
J. chem. Soc. 4672 (1963)

26) R.S. Berry
J. chem. Phys. 32, 933 (1960)

27) A.F. Janzen,
Inorg. Chem. 11, 2853 (1972)

28) O. Glemser, J. Wegener
Angew. Chem. 82, 324 (1970)

29) O. Glemser, J. Wegener, R. Höfer
Chem. Ber. 105, 474 (1972)

30) A. Roland
Dissertation, Heidelberg

31) O. Glemser, H. Saran, R. Mews
Chem. Ber. 104, 696 (1971)

32) K. Seppelt, W. Sundermeyer
Angew. Chem. 82, 931 (1970)

33) G.Y Ahlijah, M. Goldstein,
J.chem. Soc. A 326 (1970)

34) U. Wannagat, H. Niederprüm
Angew. Chem. 71, 574 (1959)

35) U. Wannagat, H. Niederprüm
Chem. Ber. 1540 (1961)

36) R. Cramer
C.A. 1969 , 19781

37) O. Glemser, M. Feser, S.P. v. Halasz, H. Saran
J. inorg. nucl. chem. Lett. 8, 321 (1972)

38) O. Glemser, R. Höfer
Z. Naturforsch. 27 b, 1106 (1972)

39) K. Seppelt, W. Sundermeyer
Z. Naturforsch. 26b, 65 (1971)

40) A. Roland, W. Sundermeyer
Z. Naturforsch. 27b, 1102 (1972)

41) W. Buckendahl, O. Glemser, H. Saran
Z. Naturforsch. 28b, 222 (1973)

42) C. Jäckh, W. Sundermeyer
Angew. Chem. 86, 442 (1974)

43) G.W. Parshall, R. Cramer, R.E. Foster
Inorg. Chem. 1, 677 (1962)

44) G.R. Hunt, M.K. Wilson
Spectrochim. Acta 16, 570 (1960)

45) F. Seel, G. Simon
Z. Naturforsch. 19b, 354 (1964)

46) O. Glemser, R. Mews, S.P. v. Halasz
Inorg. nucl. chem. Lett. 5, 321 (1969)

47) Metallgesellschaft AG, Langelsheim/Harz

48) H.W.Roesky, O. Glemser, A. Hoff, W. Koch
Inorg. Nucl. Chem Lett. 3, 39 (1967)

49) F. Seel, G. Simon
Angew. Chem. 72, 709 (1960)

50) J.K. Ruff
Inorg. Chem. 5, 1787 (1966)

51) H.W. Roesky
Chem. Ber. 101, 636 (1968)

52) H.W. Roesky
Z. Naturforsch. 24b, 818 (1969)

53) P.R. Heinze
Dissertation, Univ. Göttingen, 1968

54) A. Müller, E. Niecke, O. Glemser
Z. anorg. allg. Chem. 350, 252 (1967)

55) O. Glemser, H.W. Roesky, P. R. Heinze
Angew. Chem. 79, 723 (1967)

56) T.S. Piper, F.A. Cotton, G. Wilkinson
J. Inorg. Nucl. Chem. 1 , 165 (1955)

57) T.S. Piper, G. Wilkinson
J. Inorg. Nucl. Chem. 2 , 38 (1956)

58) T.S. Piper, G. Wilkinson
J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 104 (1957)

59) E.O. Fischer, P. Kuzel
Z. anorg. allg. Chem. 317, 226 (1962)

60) F.A. Cotton, G. Wilkinson
Z. Naturforsch. 9b, 453 (1954)

61) F.A. Cotton, A.D. Liehr, G. Wilkinson
J. Inorg. Nucl. Chem. 1, 175 (1955)

62) R. Mews, O. Glemser
Chem. Comm. 823, (1973)

63) D. Altena
Dissertation, Göttingen

64) B.Buß, D. Altena, O. Glemser
Im Druck

65) R. Mews
Privatmitteilungen

66) E.W. Abel, G. Wilkinson
J. chem. Soc. 1501 (1959)

67) R.J. Angelici, F. Basolo, A.J. Poe
Nature 195, 993

68) F.A. Cotton, C. S. Kraihanzel
J. am. chem. Soc. 84, 4432 (1962)

69) D.O. Cowan, R. Gleiter, O. Glemser, E. Heilbronner
J. Schäublin
Helv. 54,1559 (1971)

70) W.H. Kirchhoff, E.P. Wilson jr.
J. am. chem. Soc. 84, 334 (1962)

71) H. Richert. O. Glemser
Z. anorg. allg. Chem. 307, 328 (1961)

72) A. Müller, A. Ruoff, B. Krebs, O. Glemser, W. Koch
Spectrochim. acta 25A, 199 (1969)

73) D.O. Cowan, R. Gleiter, O. Glemser, E. Heilbronner
Helv. 55. 2418 (1972)

74) W.L. Lehmann
J. mol. Spectroscopy 7, 261 (1961)

Veröffentlichungen:

1. S.P.v. Halasz, O. Glemser, M.F. Feser
Chem. Ber. 104,1242 (1971)
2. O. Glemser, M.F. Feser, S.P.v. Halasz, H. Saran
Inorg. nucl. chem. Letters 8, 321 (1972)

3. M. Feser, R. Höfer, O. Glemser
Z. Naturforschung im Druck

4. M. Feser, R. Höfer, O. Glemser
Chem. Ber. im Druck

5. M. Feser, R. Mews, O. Glemser
in Vorbereitung

Lebenslauf

Ich wurde am 15. Oktober 1947 in Eschwege als Sohn des Oberstudienrates Herbert Feser und seiner Frau Marianne, geb. Schell, geboren.
Von 1954 bis 1958 besuchte ich die Volksschule in Eschwege, von 1958 bis 1966 die Friedrich-Wilhelm-Schule, Gymnasium für Jungen. Dort legte ich im November 1966 die Reifeprüfung ab.
Im WS 1966/67 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Georg- August- Universität zu Göttingen.
Im April 1970 legte ich das Diplom- Vorexamen ab.
Im Anschluß daran fertigte ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. O. Glemser am Anorganisch- Chemischen Institut der Universität Göttingen meine Diplom-arbeit an, die ich mit dem Diplom- Hauptexamen im Februar 1971 abschloß. Während dieser Zeit war ich als Tutor beschäftigt.
Im März 1971 wurde mir die Verwaltung einer wissen-schaftlichen Assistentenstelle am Anorganisch- Chemischen Institut der Universität Göttingen übertragen.
Seit März 1973 bin ich dort wissenschaflicher Assistent.

Meine akademischen Lehrer sind die Herren Professoren Bingel, Brockmann, Deuring, Flammersfeld, Glemser, Haas, Hilsch, Jost, Kutzelnigg, Lüttke, A.Müller, Roesky, Schöllkopf, Schwarzmann, Spiteller, H.Gg. Wagner, und M. Ziegler.